1 апреля

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович**, акад. **А. Г. Бетехтин**, акад. **С. А. Векшинский**, акад. **Б. А. Казанский**, акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **С. А. Лебедев**, акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский**, акад. **Л. И. Седов**, акад. **Н. М. Страхов**, акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

28-й ГОД ИЗДАНИЯ

1960

ТОМ 131, № 4

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА *Стр.*

Е. А. Бредихина. Некоторые вопросы приближения почти-периодических функций с ограниченным спектром 721
Б. А. Бублик. О существовании нежестких замкнутых поверхностей 725
В. Г. Виляцер. Стабильные группы автоморфизмов 728
Д. Ф. Давиденко. О применении метода вариации параметра к вычислению определителей 731
К. Кордуняну. О существовании ограниченных решений для некоторых нелинейных дифференциальных систем 735
А. Н. Костовский. Формулы преобразования коэффициентов в методе Лемера численного решения алгебраических уравнений 738
Н. М. Леонтович. Асимптотическое разложение краевых задач для уравнений в частных производных 742
В. В. Немыцкий. Об одном методе разыскания всех решений нелинейных операторных уравнений 746
К. Д. Сакалюк. Обобщенное интегральное уравнение Абеля 748
Я. Г. Синай. Геодезические потоки на многообразиях отрицательной постоянной кривизны 752
Л. А. Скорняков. О структурном изоморфизме модулей над регулярными кольцами 756
П. Е. Соболевский. О гладкости обобщенных решений уравнений Навье — Стокса 758
А. Н. Тихонов и **А. А. Самарский.** О канонических однородных разностных схемах 761
Л. Н. Шеврин. О плотно вложенных идеалах полугрупп 765

ГИДРОМЕХАНИКА

Э. И. Андрианкин. Сходящаяся волна в пластической среде 769
М. И. Киселев и **Н. И. Колосницын.** К расчету наклонных ударных волн в магнитной газодинамике 773
В. В. Сычев. О гиперзвуковом обтекании тонких тел при больших углах атаки 776

ФИЗИКА Стр.

В. А. Боргман, И. А. Жмырева, В. В. Зелинский и В. П. Колобков. Влияние тяжелых галогенов на вероятность перехода в метастабильное состояние и вероятности дезактивации этого состояния 7
В. Л. Гинзбург и **В. М. Файн.** О возможных аномальных магнитных свойствах макромолекул 7
А. М. Евсеев. Радиальное распределение атомов в жидкости 7
В. С. Илюхин, П. Ф. Похил, О. К. Розанов и Н. С. Шведова. Измерение ударных адиабат литого тротила, кристаллического гексогена и нитрометана 7
М. С. Лившиц. Об одной математической задаче, связанной с теорией продольно поляризованных частиц 7
И. А. Урусовский. Дифракция звука на периодически неровной и неоднородной поверхности 8

ГИДРОЛОГИЯ

О. А. Алекин и **Л. В. Бражникова.** К изучению стока растворенных веществ с земной поверхности 80

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Б. Я. Любов и **А. Л. Ройтбурд.** Температурные условия на поверхности растущего мартенситного кристалла 80
Ю. В. Попов и **И. И. Адрианова.** Дифракционный модулятор света с несколькими встречными излучателями ультразвука 81
Е. М. Савицкий и **У. К. Дуйсемалиев.** Сверхпластичность латуни ЛС59-1, легированной церием 81

ХИМИЯ

И. П. Алимарин и **Д. И. Кузнецов.** *о*-Оксибензолсульфиновая кислота — новый аналитический реактив и структурный аналог салициловой кислоты 82
К. А. Андрианов и **Н. А. Курашева.** О реакции четыреххлористого титана с гексаметилдисилоксаном 82
А. Н. Башкиров и **А. И. Кистанова.** Окисление нафтеновых углеводородов в жидкой фазе в присутствии борной кислоты 82
И. И. Болдырева, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева и **К. В. Нельсон.** Цис-трансизомеризация натурального каучука под влиянием хлористого водорода и этилалюминийдихлорида 83
А. И. Гуревич, М. Н. Колосов и **М. М. Шемякин.** Абсолютная конфигурация лигнатов группы 2,6-дифенил-3,7-диоксабицикло-[3,3,0]-октана 83
И. И. Корнилов и **Т. Т. Нартова.** Диаграмма равновесия тройной системы Ti — Al — Sn 83
В. И. Кузнецов и **П. Д. Титов.** Соэкстрагирование вольфрама и некоторых других элементов 84
Б. М. Михайлов и **Т. А. Щеголева.** Синтез и некоторые превращения алкилмеркаптодиборанов 84
О. Я. Нейланд и **Г. Я. Ванаг.** Йодониевые производные 5-фенилциклогександиона-1,3 и их превращения 84
Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман и **С. В. Светозарский.** Получение гексациклического продукта автоконденсации циклогексанона 85
О. А. Реутов и **И. П. Белецкая.** О механизме бимолекулярного электрофильного замещения у насыщенного атома углерода 85
Викт. И. Спицын, Л. Н. Комиссарова, З. А. Владимирова, Ю. П. Симанов и **Н. Н. Тютюева.** Ниобат и танталат циркония 85

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, А. П. Руденко и **Г. Стегнер.** Радиохимическое измерение скорости углеобразования при разложении этилового спирта на дегидрогенизующем катализаторе 86
Б. П. Беринг, М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская и **В. В. Серпинский.** Молекулярные сита как адсорбенты 1-го структурного типа 86
Ю. Г. Бородько и **Я. К. Сыркин.** Температурная и концентрационная зависимость частот и интенсивностей линий комбинационного рассеяния смесей кетонов с хлороформом 86

Стр.

Л. А. Жаркова, В. И. Лаврентьев, Я. И. Герасимов, Т. Н. Резухина и Ю. П. Симанов. Равновесие молибдата стронция с водородом и термодинамические характеристики $SrMoO_4$ 872

Л. А. Ловачев. К теории распространения пламени в системах с разветвленными цепными реакциями 876

З. К. Майзус, И. П. Скибида и Н. М. Эмануэль. О механизме разветвления цепей в реакции окисления *н*-декана 880

А. М. Розен, Л. М. Гиндин и Н. Ф. Копп. Термодинамика экстракционных равновесий сильных электролитов, диссоциированных в органической фазе. Экстракция соляной кислоты, хлористых кобальта и кальция изоамиловым спиртом 883

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. Ф. Беляев и С. Ф. Мазнев. Зависимость скорости горения дымного пороха от давления 887

Т. И. Гудкова, Л. А. Козаровицкий и Н. В. Михайлов. Влияние реологических свойств печатных красок на их поведение в процессе печатания 890

А. С. Микулинский и Г. Н. Кожевников. Получение металлического натрия и калия восстановлением соды и поташа углеродом в вакууме 894

ГЕОЛОГИЯ

М. И. Варенцов и В. И. Дитмар. Основные черты истории развития Тенгизской впадины в среднем и верхнем палеозое 898

Д. И. Горжевский и К. С. Шашкин. О триасовых отложениях западной части Верхнего Приамурья 902

А. В. Коченов, В. В. Зиновьев и М. М. Мстиславский. О диатомовых глинах в верхнеолигоценовых отложениях Южного Мангышлака 905

Л. Н. Кудрин. О верхнетортонской пересыпи (баре) между солеродным бассейном и открытым морем в пределах юго-западной окраины Русской платформы 909

М. А. Семихатов. Новые данные по стратиграфии вулканогенно-осадочных отложений верхнего протерозоя Енисейского кряжа 913

Г. П. Тамразян. Об одной важнейшей особенности строения Южно-Каспийской впадины 917

ПЕТРОГРАФИЯ

Г. Н. Порываева и Л. Ф. Ажгиревич. Влияние тепла интрузии на микрокомпоненты угля 921

К. А. Шуркин и М. Е. Салье. Особенности химизма пегматитов Северной Карелии 925

ГЕОХИМИЯ

Н. Ф. Будяк, Н. М. Караваев, В. И. Касаточкин и З. С. Смуткина. Исследование ископаемой смолы из ткибульских углей 929

Г. В. Горшков, С. П. Хормушко и О. С. Цветков. Сравнение нейтронного излучения атмосферы и земной коры 933

В. Н. Корценштейн. Новые данные по гидрогеохимии подземных вод меловых отложений Бухаро-Хивинской нефтегазоносной провинции в связи с вопросами формирования газовых залежей 936

ОКЕАНОЛОГИЯ

Ю. И. Сорокин. Определение первичной продукции фотосинтеза в Атлантическом океане изотопным методом 941

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Т. В. Астахова. О новом семействе нижнетриасовых цератитов — Doricranitidae 945

А. И. Киричкова. Два новых вида растения из мезозойских отложений Восточного Урала 948

ГЕНЕТИКА

А. К. Скворцов. Межвидовой гибрид злаков Festuca rubra L. ×F. longifolia Thuill 951

ЭКОЛОГИЯ

А. П. Кузнецов. К вопросу о взаимоотношениях видов в биоценозах . . . .

ГИДРОБИОЛОГИЯ

М. М. Камшилов. Зависимость размеров гребневика Beroë cucumis Fabr. от питания . . . . . .

БИОФИЗИКА

К. В. Смирнов и **В. А. Шатерников.** О появлении ацетилхолина в крови под влиянием ионизирующего излучения . . . . . .

БИОХИМИЯ

С. С. Дебов и **С. Р. Мардашев.** α-Уреидо-β метилянтарная кислота как возможный предшественник пуринов . . . . . .
В. Е. Соколова, О. Н. Савельева и **Г. А. Соловьева.** О токсичности хлорогеновой кислоты по отношению к грибу Phytophthora infestans . . . . . .
Ю. Б. Филиппович. Оценка питательного достоинства кормовых растений дубового шелкопряда при помощи аминограмм . . . . . .
В. А. Яковенко и **Л. Р. Торжинская.** Биохимические особенности гибридной кукурузы различных фаз спелости и их зависимости от условий хранения и сушки . . . . . .

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Ф. Д. Сказкин и **Н. М. Фомина.** К вопросу о марганцевом питании растений

ФИЗИОЛОГИЯ

Л. К. Фролова. Влияние кобальта на морфологическую картину крови карпа

CONTENTS

MATHEMATICS

E. A. Bredikhina. Some problems bearing on the approximation of almost periodical functions with a bounded spectrum . . . . . .
B. A. Bublik. On the existence of non-rigid closed surfaces . . . . . .
V. G. Viliatser. Stable groups of automorphisms . . . . . .
D. F. Davidenko. The evaluation of determinants by parameter variation . . .
C. Corduneanu. On the existence of bounded solutions for some non-linear differential systems . . . . . .
A. N. Kostovskii. Formulae for the transformation of coefficients in Lemere's method of numerically solving algebraic equations . . . . . .
N. M. Leontovich. The asymptotic expansion of boundary value problems for partial differential equations . . . . . .
V. V. Nemytskii. A method for finding all of the solutions to non-linear operator equations . . . . . .
K. D. Sakaluk. Abel's generalized integral equation . . . . . .
J. G. Sinay. Geodetic flows on manifolds of negative constant curvature . . .
L. A. Skorniakov. Structural isomorphism of moduli over regular rings . . . .
P. E. Sobolevskii. The smoothness of generalized solutions to Navier-Stokes'-equations . . . . . .
A. N. Tikhonov, A. A. Samarskii. Standard homogeneous difference circuits . .
L. N. Shevrin. On densely imbedded ideals of semigroups . . . . . .

FLUID MECHANICS

E. I. Andriankin. Converging wave in plastic medium . . . . . .
M. I. Kiselev, N. I. Kolosnitsyn. Calculation of inclined shock waves in magnetic gasdynamics . . . . . .
V. V. Sychev. Hypersonic flow past thin bodies with large incidences . . . .

PHYSICS

V. A. Borgman, I. A. Zhmyreva, V. V. Zelinskii, V. P. Kolobkov. The effect of heavy halogens on the probability of transition to metastable state, and the chances for a desactivation of this state . . . . . .

Pages

V. L. Ginzburg, V. M. Fain. Possible anomalous properties of macromolecules 785
A. M. Evseev. Radial distribution of atoms in a liquid 789
V. S. Ilukhin, P. F. Pokhil, O. K. Rozanov, N. S. Shvedova. Measurement of shock adiabates of cast trotyl, crystalline hexogen and nitromethane . . 793
M. S. Livshits. A mathematical problem connected with the theory of lengthwise polarized light 797
I. A. Urusovskii. Diffraction of sound on a periodically uneven and unhomogeneous surface 801

HYDROLOGY

O. A. Alexin, L. V. Brazhnikova. On the drainage of dissolved matter from the earth surface 805

TECHNICAL PHYSICS

B. J. Lubov, A. L. Roitburd. Temperature conditions on the surface of a growing martensite crystal 809
Iu. V. Popov, I. I. Adrianova. Diffracion modulator of light with several counter radiators of ultrasound 813
E. M. Savitskii, U. K. Duisemaliev. Superplasticity of brass LS 59-1 alloyed with cerium 817

CHEMISTRY

I. P. Alimarin, D. I. Kuznetsov. o-Oxybenzenesulphinic acid — a new analytical reagent and a structural analogue of salicylic acid 821
K. A. Andrianov, N. A. Kurasheva. Reaction between titanium tetrachloride and hexamethyldisiloxane 825
A. N. Bashkirov, A. I. Kistanova. Oxidation of naphtenes in the liquid phase in the presence of boric acid 827
T. I. Boldyreva, B. A. Do goplosk, E. N. Kropacheva, K. V. Nel'son. cis-trans-Isomerization of natural rubber under the influence of hydrogen chloride and ethylaluminium dichloride 830
A. I. Gurevich, M. N. Kolosov, M. M. Shemyakin. Absolute configuration of lignanes of the 2,6-diphenyl-3,7-dioxabicyclo-[3,3,0]-octane group . . 833
I. I. Kornilov, T. T. Nartova. Equilibrium diagram of the Ti — Al — Sn system 837
V. I. Kuznetsov, P. D. Titov. Coextraction of tungsten and some other elements 840
B. M. Mikhailov, T. A. Shchegoleva. Synthesis and certain transformations of alkylmercaptodiboranes 843
O. J. Neiland, G. J. Vanag. Iodonium derivatives of 5-phenylcyclohexandione-1,3 and their transformations 847
G. A. Razuvaev, E. N. Zil'berman, S. V. Svetozarskii. Synthesis of a hexacyclic cyclohexanone autocondensation product 850
O. A. Reutov, I. P. Beletskaia. The mechanism of bimolecular electrophile substitution in a saturated carbon atom 853
Vict. I. Spitsyn, L. N. Komissarova, Z. A. Vladimirova, Iu. P. Simanov, N. N. Tiutiueva. The niobate and tantalate of circonium 857

PHYSICAL CHEMISTRY

A. A. Balandin, G. V. Isaguliants, A. P. Rudenko, G. Stegner. Radiochemical measurement of coal formation rate in the decomposition of ethyl alcohol on a dehydrogenating catalyst 861
B. P. Bering, M. M. Dubinin, E. G. Zhukovskaia, V. V. Serpinskii. Molecular sieves as first structural type adsorbents 865
Iu. G. Borodko, J. K. Syrkin. The dependence of the frequencies and intensities of the Raman spectrum lines of ketone-chloroform mixtures upon temperature and concentration 868
L. A. Zharkova, V. I. Lavrentiev, J. I. Gerasimov, T. N. Rezukhina, Iu. P. Simanov. Equilibrium of strontium molybdate with hydrogen and the thermodynamic characteristics of $SrMoO_4$ 872
L. A. Lovachev. On the theory of flame propagation in systems with branching chain reactions 876
Z. K. Maizus, I. P. Skibida, N. M. Emanuel'. The mechanism of chain branching in the oxidation of n-decane 880
A. M. Rozen, L. M. Gindin, N. F. Kopp. The thermodynamics of extraction equilibria of strong electrolytes dissociated in the organic phase. Extraction of hydrochloric acid, cobalt chloride and calcium chloride with isoamyl alcohol 883

CHEMICAL TECHNOLOGY Pa

A. F. Beliaev, S. F. Maznev. The rate of burning of smoke-forming powder, as dependent on pressure . . . . . .
T. I. Gudkova, L. A. Kozarovitskii, N. V. Mikhailov. The influence of the rheological properties of printer's ink on its behaviour in the process of printing
A. S. Mikulinskii, G. N. Kozhevnikov. Production of metallic sodium and potassium through reduction of soda and potash by carbon in vacuo . . . . .

GEOLOGY

M. I. Varentsov, V. I. Ditmar. The fundamental features in the development history of the Tenghiz depression in the Middle and Upper Paleozoic . . .
D. I. Gorzhevskii, K. S. Shashkin. On Triassic deposits in the western part of the Upper Amur region . . . . . .
A. V. Kochenov, V. V. Zinoviev, M. M. Mstislavskii. On diatom clays in Upper Oligocene deposits of South Mangyshlak . . . . . .
L. N. Kudrin. On the Upper-Tortonian bar between the salt-bearing basin and the open sea within the limits of the south-western outlying districts of the Russian Platform . . . . . .
M. A. Semikhatov. Recent data on the stratigraphy of volcanogenic-sedimentary deposits of the Upper Proterozoic of the Enisei Ridge . . . . . .
G. P. Tamrazian. One of the most important features in the structure of the South-Caspian depression . . . . . .

PETROGRAPHY

G. N. Poryvaeva, L. F. Azhgirevich. The effect of the intrusion heat on coal microcomponents . . . . . .
K. A. Shurkin, M. E. Salie. Some peculiar features in the chemical character of pegmatites in North Karelia . . . . . .

GEOCHEMISTRY

N. F. Budiak, N. M. Karavaev, V. I. Kasatochkin, Z. S. Smutkina. Investigation of fossil resin from Tkibul coals . . . . . .
G. V. Gorshkov, S. P. Khormushko, O. S. Tsvetkov. Comparison of the emission of neutrons in the atmosphere and the earth crust . . . . . .
V. N. Kortsenshtein. Recent data on the geochemistry of the subterranean waters of Cretaceous deposits of the Bukhara-Khiva oil-and-gas-bearing province, in relation to the problems of the formation of gas accumulations . . . . . .

OCEANOLOGY

Iu. I. Sorokin. Primary photosynthetic production in the Atlantic, determined by the method of isotopic tracers . . . . . .

PALEONTOLOGY

T. V. Astakhova. A new family of Doricranitidae from the Lower Triassic . .
A. I. Kirichkova. Two new plant species from Mesozoic deposits of the East Urals . . . . . .

GENETICS

A. K. Skvortsov. An interspecific hybrid of Festuca rubra L. × F. longifolia Thuill

ECOLOGY

A. P. Kuznetsov. On the problem involved in the mutual relations between the species within biocoenoses . . . . . .

HYDROBIOLOGY

M. M. Kamshilov. The relation between the dimensions of Beroe cucumis Fabr. and its mode of feeding . . . . . .

BIOPHYSICS

K. V. Smirnov, V. A. Shaternikov. On acetylcholine appearing in blood under the influence of ionizing radiation . . . . . .

BIOCHEMISTRY *Pages*

S. S. Debov, S. R. Mardashev. α-Ureide-β-methylsuccinic acid, as a possible antecedent of purines 964
V. E. Sokolova, O. N. Savelieva, G. A. Solovieva. On the toxicity of chlorogenic acid towards the fungus Phytophthora infestans 968
Iu. B. Filippovich. Determination of the nutritive value of feed plants of the oak silkworm, carried out with the aid of aminograms 972
V. A. Iakovenko, L. R. Torzhinskaia. The biochemical properties of hybrid Zea mays at different stages of ripeness, as connected with its storage and drying conditions 976

PLANT PHYSIOLOGY

F. D. Skazkin, N. M. Fomina. A contribution to the problem of manganese nutrition of plants 980

PHYSIOLOGY

L. K. Frolova. The effect of inorganic cobalt on the morphological picture of the blood of Cyprinus carpio 983

ПОПРАВКИ

В статье К. А. Осипова «Строение и энергия границ зерен в металлах», помещенной в ДАН, т. 128, № 2, 1959 г.,

	Напечатано	Следует читать
Стр. 285, строка 24	$\ln [e(1-\nu)\mu_0 2\mu(1-2\nu)]$	$\ln [e(1-\nu)\mu_0/2\mu(1-2\nu)]$
Стр. 286, формула (7)	$E_m \sim q$	$E_m \simeq q$
Стр. 287, строка 8	$a = 0{,}353\ r$	$r = 0{,}353\ a$
Стр. 287, строка 1 снизу	ΔH	ΔH_c

В статье того же автора «Рост зерен и ползучесть в металлах», помещенной в ДАН, т. 128, № 3, 1959 г.,

	Напечатано	Следует читать
Стр. 530, строка 5	заменить	заметить
Стр. 530, строка 26 снизу	E	E_v

В статье В. В. Левитина и Г. Д. Суслопарова «Электрономикроскопическое и электронографическое исследование карбидных частиц аустенитной нержавеющей стали», помещенной в ДАН, т. 129, № 2, 1959 г., на рис. 2 следует читать: индексы узла, принадлежащего плоскости «*г*», [[600]] вместо [[660]] и индексы узла, принадлежащего плоскости «*а*» (в верхней средней части рисунка), [[622]] вместо [[880]].

Т-03649 Подписано к печати 22/III-1960 г. Тираж 5125 экз. Зак. 10
Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 8 1/2. Печ. л. 23,29+3 вклейки. Уч.-изд. л. 23,

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 1

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

МАТЕМАТИКА

Е. А. БРЕДИХИНА

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПРИБЛИЖЕНИЯ ПОЧТИ-ПЕРИОДИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ С ОГРАНИЧЕННЫМ СПЕКТРОМ

(*Представлено академиком В. И. Смирновым 4 XII 1959*)

1. Обозначим через S класс почти-периодических функций $f(x)$ (здесь и ниже имеются в виду равномерные почти-периодические функции) и введем соответствующие им ряды Фурье:

$$f(x) \sim \sum_{k=-\infty}^{\infty} A_k e^{i\Lambda_k x}$$

$$(\Lambda_0 = 0; \quad \Lambda_{k+1} < \Lambda_k \text{ при } k > 0; \quad \lim_{k\to\infty} \Lambda_k = 0; \quad \Lambda_{-k} = -\Lambda_k; \quad A_0 = 0; \quad (1)$$

$$|A_k| + |A_{-k}| > 0 \text{ при } k \neq 0).$$

Обозначим через $L = L(f)$ последовательность $\{\Lambda_k\}$ $(k = 1, 2, \ldots)$.

Будем считать, что почти-периодическая функция $f(x)$ принадлежит классу S_n $(n = 1, 2, \ldots)$, если найдутся функции $f_0(x)$, $f_1(x), \ldots, f_n(x)$, обладающие следующими свойствами: $f_0(x) = f(x)$, $f'_{m+1}(x) = f_m(x)$ $(m = 0, 1, \ldots, n-1)$, $f_m(x) \in S$ $(m = 0, 1, \ldots, n)$. Очевидны включения $S \subset S_1 \subset S_2 \subset \ldots$

Положим

$$R_\varepsilon(f) = \operatorname*{Sup}_x \left| f(x) - \sum_{|\Delta_k|>\varepsilon} A_k e^{i\Delta_k x} \right|,$$

$$e_\varepsilon(f) = \operatorname*{Inf}_{c_k} \left\{ \operatorname*{Sup}_x \left| f(x) - \sum_{|\Delta_k|>\varepsilon} c_k e^{i\Lambda_k x} \right| \right\}, \quad E_\varepsilon(f) = \operatorname*{Inf}_{F(x)\in Q_\varepsilon} \left\{ \operatorname*{Sup}_x |f(x) - F(x)| \right\},$$

где Q_ε — класс почти-периодических функций, показатели Фурье которых $\{\lambda_k\}$ удовлетворяют условию $|\lambda_k| > \varepsilon$.

Пусть

$$\Omega_f(N) = \begin{cases} \operatorname*{Sup}_{|T|\geqslant N} \left\{ \operatorname*{Sup}_x \left| \frac{1}{T} \int_0^T f(x+t)\, dt \right| \right\}, & N > 0, \\ \operatorname*{Sup} |f(x)|, & N = 0; \end{cases}$$

$\Omega_f(N)$ является непрерывной, ограниченной, невозрастающей функцией. Для любой функции $f(x) \in S$ $\lim\limits_{N\to\infty} \Omega_f(N) = 0$.

2. Теорема 1. *Если* $f(x) \in S$, *то*

$$e_\varepsilon(f) \leqslant C_0 \Omega_f\left(\frac{1}{\varepsilon}\right), \tag{2}$$

где C_0 — *абсолютная постоянная.*

Доказательство. Положим

$$\varphi_\varepsilon(t) = \begin{cases} 1, & 0 \leqslant |t| \leqslant \varepsilon, \\ 1 - 6\left(1 - \frac{|t|}{\varepsilon}\right)^2 - 6\left(1 - \frac{|t|}{\varepsilon}\right)^3, & \varepsilon < |t| < \frac{3\varepsilon}{2}, \\ 2\left(2 - \frac{|t|}{\varepsilon}\right)^3, & \frac{3\varepsilon}{2} < |t| \leqslant 2\varepsilon, \\ 0, & |t| > 2\varepsilon; \end{cases}$$

тогда

$$\Psi_\varepsilon(u)=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\varphi_\varepsilon(t)\,e^{-iut}\,dt=\frac{12}{\pi}\,\frac{8\sin^3\frac{\varepsilon u}{4}\sin\frac{5\varepsilon u}{4}+\sin\varepsilon u\left(2\sin\frac{\varepsilon u}{2}-\varepsilon u\right)}{\varepsilon^3u^4},$$

$$\rho_\varepsilon(f,x)=\int\limits_{-\infty}^{\infty}f(x+u)\,\Psi_\varepsilon(u)\,du\sim\sum_{|\Lambda_k|\leqslant\varepsilon}A_ke^{i\Lambda_kx}+\sum_{\varepsilon<|\Lambda_k|\leqslant2\varepsilon}\varphi_\varepsilon(\Lambda_k)\,A_ke^{i\Lambda_kx}.$$

Легко видеть, что

$$e_\varepsilon(f)\leqslant\operatorname*{Sup}_x|\rho_\varepsilon(f,x)|. \tag{3}$$

Интегрируя по частям, получим

$$\rho_\varepsilon(f,x)=-\int\limits_{-\infty}^{\infty}F(u,x)\,\Psi'_\varepsilon(u)\,du,\quad\text{где }F(u,x)=\int\limits_0^u f(x+t)\,dt.$$

При любом вещественном c имеет место неравенство

$$\operatorname*{Sup}_x|F(cu,x)|\leqslant(2+|c|)\,|u|\,\Omega_f(|u|),$$

поэтому

$$\rho_\varepsilon(f,x)\leqslant C_0\Omega_f\left(\frac{1}{\varepsilon}\right), \tag{4}$$

где

$$C_0=\frac{12}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}(2+|v|)\left|\left[\frac{8\sin^3\frac{v}{4}\sin\frac{5v}{4}+\sin v\left(2\sin\frac{v}{2}-v\right)}{v^4}\right]'\right|dv.$$

Из (3) и (4) следует доказываемая оценка (2).

Следствие. *Если существуют постоянные* A *и* α $(0<\alpha\leqslant1)$ *такие* что

$$\left|\int\limits_0^u f(x+t)\,dt\right|<A\,|u|^{1-\alpha}, \tag{5}$$

то

$$e_\varepsilon(f)\leqslant\text{const}\cdot\varepsilon^\alpha. \tag{6}$$

Доказательство. В силу (5) $\Omega_f\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)\leqslant A\varepsilon^\alpha$. Отметим, что оценка (6) следует из результатов работы (1) (см. также (2)).

Теорема 2. *Если* $f(x)\in S_n$, *то*

$$e_\varepsilon(f)\leqslant C_n\varepsilon^n\Omega_{f_n}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right), \tag{7}$$

где C_n *— постоянная, зависящая только от* n.

Доказательство теоремы проводится индуктивным методом и основано на следующей лемме.

Лемма. *Если* $f(x)\in S_1$, *то*

$$e_\varepsilon(f)\leqslant C\varepsilon\operatorname{Sup}|f_1(x)|,$$

где

$$C=\frac{12}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left|\left[\frac{8\sin^3\frac{v}{4}\sin\frac{5v}{4}+\sin v\left(2\sin\frac{v}{2}-v\right)}{v^4}\right]'\right|dv.$$

В оценке (7) $C_n=C_0C^n$.

В силу очевидного неравенства $e_\varepsilon(f) \geqslant E_\varepsilon(f)$ в оценках (2), (6), (7) можно заменить $e_\varepsilon(f)$ на $E_\varepsilon(f)$.

3. Следующая теорема дает оценку отклонения частных сумм ряда Фурье от почти-периодической функции класса S.

Теорема 3. *Пусть* $0 < \eta < \varepsilon$, $f(x) \in S$. *Тогда*

$$R_\varepsilon(f) \leqslant 2E_\varepsilon(f)\left\{1 + \frac{2}{\pi} + N_L(\eta) - N_L(\varepsilon) + \frac{1}{\pi}\ln\frac{\varepsilon+\eta}{\varepsilon-\eta}\right\}, \tag{8}$$

где $N_L(\varepsilon) = \sum\limits_{\Lambda_k \geqslant \varepsilon} 1$.

Доказательство. Пусть

$$\varphi_{\eta,\varepsilon}(t) = \begin{cases} 1, & |t| < \eta, \\ \frac{1}{\varepsilon-\eta}(\varepsilon - |t|), & \eta \leqslant |t| \leqslant \varepsilon, \\ 0, & |t| > \varepsilon; \end{cases}$$

тогда

$$\Psi_{\eta,\varepsilon}(u) = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \varphi_{\eta,\varepsilon}(t)\, e^{-iut}\, dt = \frac{2\sin\frac{\varepsilon-\eta}{2}u \sin\frac{\varepsilon+\eta}{2}u}{\pi(\varepsilon-\eta)u^2},$$

$$f_{\eta,\varepsilon}(x) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} f(x+u)\,\Psi_{\eta,\varepsilon}(u)\,du \sim \sum_{|\Lambda_k|<\eta} A_k e^{i\Lambda_k x} + \sum_{\eta\leqslant|\Lambda_k|\leqslant\varepsilon} \varphi_{\eta,\varepsilon}(\Lambda_k)\, A_k e^{i\Lambda_k x}.$$

Легко видеть, что

$$f(x) - f_{\eta,\varepsilon}(x) = \sum_{\eta\leqslant|\Lambda_k|\leqslant\varepsilon} A_k[1 - \varphi_{\eta,\varepsilon}(\Lambda_k)]\, e^{i\Lambda_k x} + \sum_{|\Lambda_k|>\varepsilon} A_k e^{i\Lambda_k x},$$

поэтому

$$R_\varepsilon(f) \leqslant \operatorname*{Sup}_x |f_{\eta,\varepsilon}(x)| + 2 \max_{\eta\leqslant|\Lambda_k|\leqslant\varepsilon} |A_k|[N(\eta) - N(\varepsilon) + 1]. \tag{9}$$

Пусть $\varepsilon_1 = 0$; найдется функция $F^*_\varepsilon(x) \in Q_\varepsilon$ такая, что

$$|f(x) - F^*(x)| \leqslant E_\varepsilon(f) + \varepsilon_1.$$

Тогда

$$\left|\int\limits_{-\infty}^{\infty} f(x+u)\,\Psi_{\eta,\varepsilon}(u)\,du - \int\limits_{-\infty}^{\infty} F^*(x+y)\,\Psi_{\eta,\varepsilon}(u)\,du\right| \leqslant$$

$$\leqslant [E_\varepsilon(f) + \varepsilon_1]\int\limits_{-\infty}^{\infty} |\Psi_{\eta,\varepsilon}(u)|\,du \leqslant 2[E_\varepsilon(f) + \varepsilon_1]\left(\frac{2}{\pi} + \frac{1}{\pi}\ln\frac{\varepsilon+\eta}{\varepsilon-\eta}\right),$$

и, в силу произвольности ε_1,

$$|f_{\eta,\varepsilon}(x)| \leqslant 2E_\varepsilon(f)\left(\frac{2}{\pi} + \frac{1}{\pi}\ln\frac{\varepsilon+\eta}{\varepsilon-\eta}\right). \tag{10}$$

При $|\Lambda_k| \leqslant \varepsilon$

$$A_k = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int\limits_0^T [f(x) - F^*(x)]\, e^{-i\Lambda_k x}\,dx,$$

следовательно $|A_k| \leqslant E_\varepsilon(f) + \varepsilon_1$, и, так как ε_1 произвольно,

$$\eta \leqslant \max_{|\Lambda_k|\leqslant\varepsilon} |A_k| \leqslant E_\varepsilon(f). \tag{11}$$

Из (9), (10) и (11) следует (8).

В приложениях теоремы 3 выбор параметра η определяется в известной мере (см. ([4])) характером последовательности $L(f)$.

4. Рассмотрим некоторые применения полученных выше оценок.

Теорема 4. *Пусть* $\theta(x)$ *не возрастает при* $x \geqslant 0$, $\lim\limits_{x\to\infty} \theta(x) = 0$, *и*

$$\left| \frac{1}{u} \int_0^u f(x+t)\,dt \right| < \theta(|u|). \tag{12}$$

Тогда ряд (1) *сходится равномерно, если*

$$\lim_{n\to\infty} \theta\left(\frac{1}{\Lambda_n}\right) \ln \frac{\Lambda_n + \Lambda_{n+1}}{\Lambda_n - \Lambda_{n+1}} = 0.$$

Доказательство. Вследствие (12) $\Omega_f(N) \leqslant \theta(N)$; применяя (2) и (8) при $\varepsilon = \Lambda_n$, $\eta = \Lambda_{n+1}$, получим

$$R_{\Lambda_n}(f) \leqslant 2C_0\theta\left(\frac{1}{\Lambda_n}\right)\left(2 + \frac{2}{\pi} + \frac{1}{\pi}\ln\frac{\Lambda_n + \Lambda_{n+1}}{\Lambda_n - \Lambda_{n+1}}\right),$$

что и доказывает теорему.

Теорема 5. *Пусть существует постоянная* A *такая, что*

$$\left| \int_0^u f(x+t)\,dt \right| < A. \tag{13}$$

Тогда ряд (1) *сходится равномерно, если*

$$\Lambda_n \ln \frac{\Lambda_n + \Lambda_{n+1}}{\Lambda_n - \Lambda_{n+1}} = O(1). \tag{14}$$

Доказательство. В силу (13) $f(x) \in S_1$; из (7) и (8) следует

$$R_{\Lambda_n}(f) \leqslant 2C_1\Lambda_n\Omega_{f_1}\left(\frac{1}{\Lambda_n}\right)\left(2 + \frac{2}{\pi} + \frac{1}{\pi}\ln\frac{\Lambda_n + \Lambda_{n+1}}{\Lambda_n - \Lambda_{n+1}}\right),$$

и, вследствие (14), $\lim\limits_{n\to\infty} R_{\Lambda_n}(f) = 0$.

Из теоремы 4 при $\theta(x) = \frac{1}{x^\alpha}$ $(0 < \alpha \leqslant 1)$ следует признак сходимости Б. М. Левитана ([1,2]). Теорема 5 является уточнением этого признака при $\alpha = 1$.

Теорема 6. *Если существуют натуральное* m *и* $\theta > 1$ *такие, что*

$$\frac{\Lambda_n}{\Lambda_{n+m}} \geqslant \theta \quad (n = 1, 2, \ldots), \tag{15}$$

то ряд (1) *сходится равномерно.*

Доказательство. Из (15) следует (см. ([3])), что $N_L(\varepsilon) - N_L(2\varepsilon) = O(1)$. Положив в (8) $\varepsilon = \Lambda_n$, $\eta = {}^1/_2\Lambda_n$, получим $R_{\Lambda_n}(f) = O[E_{\Lambda_n}(f)]$.

Следствие. *При выполнении условия теоремы* 6 *ряд* (1) *сходится абсолютно* ([4,5]); *при этом имеют место порядковые равенства*

$$E_\varepsilon(f) \sim R_\varepsilon(f) \sim \alpha_\varepsilon(f),$$

где $\alpha_\varepsilon(f) = \sum\limits_{|\Lambda_k| \leqslant \varepsilon} |A_k|$.

Куйбышевский
авиационный институт

Поступило
1 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. М. Левитан, Зап. Наук.-досл. інст. матем. и мех., Харьковск. матем. тов., **14**, сер. 4, 105 (1937). [2] Б. М. Левитан, Почти-периодические функции, М., 1953. [3] С. Б. Стечкин, Изв. АН СССР, сер. матем., **20**, № 3 (1956). [4] Е. А. Бредихина, ДАН, **123**, № 2 (1958). [5] Е. А. Бредихина, ДАН, **111**, № 6 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

МАТЕМАТИКА

Б. А. БУБЛИК

О СУЩЕСТВОВАНИИ НЕЖЕСТКИХ ЗАМКНУТЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 1 XII 1959)

1. В 1929 г. С. Кон-Фоссен доказал существование нежестких замкнутых поверхностей, имеющих хотя бы одно нетривиальное бесконечно малое изгибание, а также поставил вопрос о существовании замкнутой поверхности с несколькими или даже со счетным числом линейно независимых бесконечно малых изгибаний ([2]). В работах С. Кон-Фоссена ([2]) и Э. Г. Позняка ([2]) этот вопрос связан с существованием бесконечно малых изгибаний 2-го порядка, а в работе Н. В. Ефимова ([3]) — с аналитической неизгибаемостью замкнутой поверхности. Таким образом, вопрос о существовании замкнутой поверхности с несколькими линейно независимыми бесконечно малыми изгибаниями естественно возникает в теории бесконечно малых изгибаний.

В 1957 г. Э. Г. Позняк построил пример замкнутой поверхности вращения с особенностью в одном полюсе, фундаментальная система бесконечно малых изгибаний которой содержит счетное множество изгибаний ([4]). В 1958 г. автором построен пример системы нежестких гладких замкнутых поверхностей, фундаментальная система бесконечно малых изгибаний которых содержит, по крайней мере, два изгибания ([5]). В настоящей заметке строится пример, доказывающий существование нежестких регулярных замкнутых поверхностей, которые имеют не менее двух линейно независимых бесконечно малых изгибаний.

2. Отыскание бесконечно малых изгибаний поверхности вращения, заданной уравнением меридиана $r = r(u)$, сводится ([1]) к отысканию таких нетривиальных интегралов $\chi_k(u)$ уравнения

$$r\chi_k'' + r''\chi_k(k^2 - 1) = 0, \tag{1}$$

которые непрерывны вместе с первой производной всюду на поверхности и обращаются в нуль в ее полюсах. Здесь k может принимать любые целочисленные значения $k \geqslant 2$, причем разным значениям k соответствуют линейно независимые бесконечно малые изгибания.

Пусть поверхность вращения S задана следующими уравнениями меридиана:

$$r = \begin{cases} 0 & \text{при } u = 0, \\ \sqrt{u}K_0(bu^2) & \text{при } 0 < u \leqslant a, \\ A\sqrt{(u-a-c)^2+1}\,\operatorname{ch}(\alpha \operatorname{arctg}(u-a-c)) & \text{при } a < u \leqslant a+c, \\ r(2a+2c-u) & \text{при } a+c \leqslant u \leqslant 2a+2c, \end{cases} \tag{2}$$

где a, b, c, A, α — пока неопределенные постоянные, а $K_0(bu^2)$ — видоизмененная функция Бесселя второго рода (функция Макдональда).

Для $\chi_k(u)$ при $k=2$ и при $k=6$ в силу (1) можно положить

$$\chi_2 = \begin{cases} u^{-1/2}\sin b\sqrt{3}u^2 & \text{при } u \leqslant a \\ B_2\sqrt{(u-a-c)^2+1}\cos\left(\sqrt{4+3\alpha^2}\operatorname{arctg}(u-a-c)\right) & \\ & \text{при } a < u \leqslant a+c, \\ \chi_2(2a+2c-u) & \text{при } a+c \leqslant u \leqslant 2a+2c; \end{cases}$$

$$\chi_6 = \begin{cases} u^{-5/2}(\sin b\sqrt{35}u^2 - b\sqrt{35}\,u^2\cos b\sqrt{35}\,u^2) & \text{при } u \leqslant a, \\ B_6\sqrt{(u-a-c)^2+1}\cos\left(\sqrt{36+35\alpha^2}\operatorname{arctg}(u-a-c)\right) & \\ & \text{при } a < u \leqslant a+c, \\ \chi_6(2a+2c-u) & \text{при } a+c \leqslant u \leqslant 2a+2c, \end{cases}$$

где B_2 и B_6 — пока неопределенные постоянные.

Поверхность S регулярна всюду, кроме, быть может, параллели $u=a$. Интегралы $\chi_2(u)$ и $\chi_6(u)$ обращаются в нуль в полюсах поверхности S и непрерывны вместе с первыми и вторыми производными всюду на поверхности, кроме, быть может, параллели $u=a$. Чтобы функции $r(u), \chi_2(u)$ и $\chi_6(u)$ были дважды непрерывно дифференцируемыми и при $u=a$, постоянные a, b, c, A, α, B_2, B_6 должны удовлетворять условиям:

$$a^{1/2}K_0(ba^2) = A(c^2+1)^{1/2}(\operatorname{ch}\alpha\operatorname{arctg}c);$$

$$^1/_2\,a^{-1/2}K_0(ba^2) - 2ba^{3/2}K_1(ba^2) =$$

$$= A(c^2+1)^{-1/2}[-c\operatorname{ch}(\alpha\operatorname{arctg}c) - \alpha\operatorname{sh}(\alpha\operatorname{arctg}c)];$$

$$(-\,^1/_4\,a^{-2} + 4b^2a^2)\,a^{1/2}K_0(ba^2) = A(1+\alpha^2)\,(1+c^2)^{-3/2}\operatorname{ch}(\alpha\operatorname{arctg}c);$$

$$a^{-1/2} + \sin\sqrt{3}\,ba^2 = B_2(c^2+1)^{1/2}\cos\left(\sqrt{4+3\alpha^2}\operatorname{arctg}c\right);$$

$$-\,^1/_2\,a^{-3/2}\sin\sqrt{3}ba^2 + 2b\sqrt{3}a^{1/2}\cos\sqrt{3}ba^2 = \tag{3}$$

$$= -B_2(c^2+1)^{-1/2}[c\cos\left(\sqrt{4+3\alpha^2}\operatorname{arctg}c\right) - \sqrt{4+3\alpha^2}\sin\left(\sqrt{4+3\alpha^2}\operatorname{arctg}c\right)];$$

$$a^{-5/2}(\sin\sqrt{35}ba^2 - \sqrt{35}ba^2\cos\sqrt{35}ba^2) = B_6(c^2+1)^{1/2}\cos\left(\sqrt{36+35\alpha^2}\operatorname{arctg}c\right);$$

$$-\,^5/_2\,a^{-7/2}(\sin\sqrt{35}ba^2 - \sqrt{35}ba^2\cos\sqrt{35}ba^2) + 70b^2a^{1/2}\sin\sqrt{35}ba^2 =$$

$$= -B_6(c^2+1)^{-1/2}[c\cos\left(\sqrt{36+35\alpha^2}\operatorname{arctg}c\right) -$$

$$-\sqrt{36+35\alpha^2}\sin\left(\sqrt{36+35\alpha^2}\operatorname{arctg}c\right)].$$

Если в качестве постоянных взять решения системы (3), удовлетворяющие геометрически очевидным условиям

$$a>0, \quad c>0, \quad ba^2 > {}^1/_4 \tag{4}$$

(последнее условие обеспечивает невыпуклость поверхности S), то поверхность S, заданная уравнениями (2), будет нежесткой регулярной замкнутой поверхностью, имеющей не менее двух линейно независимых бесконечно малых изгибаний.

3. Существование решений системы (3), удовлетворяющих условиям (4), доказывается следующим образом. Исключив из системы (3) неизвестные A, B_2, B_6 и произведя замену переменных $ba^2 = d$, $2a/(1+c^2) = e$,

получим систему 4 уравнений с 4 неизвестными:

$$1 - 4\sqrt{3}d\operatorname{ctg}\sqrt{3}d + e\left[\sqrt{4+3\alpha^2}\operatorname{tg}\left(\sqrt{4+3\alpha^2}\operatorname{arctg}c\right) - c\right] = 0;$$

$$5 + \frac{1}{\sqrt{35}\,d\operatorname{ctg}\sqrt{35}d - 1} + e\left[\sqrt{36+35\alpha^2}\operatorname{tg}\left(\sqrt{36+35\alpha^2}\operatorname{arctg}c\right) - c\right] = 0;$$

$$1 - 16d^2 + (1+\alpha^2)e^2 = 0; \quad 1 - 4d\frac{K_1(d)}{K_0(d)} + e\left[\alpha\operatorname{th}(\alpha\operatorname{arctg}c) + c\right] = 0. \quad (5)$$

Система (5) имеет следующее приближенное решение:

$d = 1{,}676476182; \quad \alpha = 0{,}676302299; \quad c = 1{,}032224126; \quad e = 5{,}492713640.$ (6)

Это приближение удовлетворяет условиям теоремы Л. В. Канторовича о существовании точного решения системы алгебраических и трансцендентных уравнений

$$f_i(x_1, x_2, \ldots, x_m) = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, m) \qquad (7)$$

в окрестности приближенного решения $(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \ldots, x_m^{(0)})$.

Пусть для системы уравнений (7):

1) $|f_i(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \ldots, x_m^{(0)})| \leqslant \eta \ (i = 1, 2, \ldots, m)$;

2) *матрица* $\|(\partial f_i / \partial x_k)_0\| \ (i, k = 1, 2, \ldots, m)$ *имеет определитель* Δ, *отличный от нуля; если* A_{ik} *— миноры его, то положим*

$$\max_i \frac{1}{|\Delta|}\sum_k |A_{ik}| = B;$$

3) $|\partial^2 f_i / \partial x_j \partial x_k| \leqslant L$ *в интересующей нас области.*

Тогда, если

4) $h = B^2 m^2 \eta L \leqslant 1/2$, *то решение системы* (7) *существует и может быть получено методом Ньютона* ([6]).

Область, о которой говорится в условии 3), определяется неравенствами

$$|x_i^{(0)} - x_i| \leqslant \frac{1 - \sqrt{1-2h}}{h} B\eta.$$

Для приближенного решения (6)

$$\eta < 10^{-7}; \quad B^2 < 0{,}15; \quad L < 6000; \quad m = 4; \quad h < 0{,}0015 < 1/2,$$

следовательно, система (5), а вместе с нею и система (3) имеют точное решение, удовлетворяющее условиям (4).

Приближенные значения постоянных следующие:

$$a = 5{,}672563337\ldots; \quad b = 0{,}0521001148\ldots; \quad c = 1{,}032224126\ldots;$$
$$\alpha = 0{,}676302299\ldots;$$
$$A = 0{,}245606900\ldots; \quad B_2 = -0{,}250766854\ldots; \quad B_6 = -0{,}0414451514\ldots$$

Все выписанные знаки верные.

Магнитогорский государственный
педагогический институт

Поступило
20 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Кон-Фоссен, УМН, **9**, в. 1 (59), 63 (1954). [2] Э. Г. Позняк, УМН, **4**, в. 6 (1959). [3] Н. В. Ефимов, УМН, в. 5 (51), 215 (1952). [4] Э. Г. Позняк, УМН, **12**, в. 3 (75), 363 (1957). [5] Б. А. Бублик, УМН, **14**, в. 6 (1959). [6] Л. В. Канторович, ДАН, **59**, № 7, 1237 (1948).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

МАТЕМАТИКА

В. Г. ВИЛЯЦЕР

СТАБИЛЬНЫЕ ГРУППЫ АВТОМОРФИЗМОВ

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 1 XII 1959)

§ 1. В работе (1) Л. А. Калужнин доказал следующую теорему:

Если в группе G имеется конечный инвариантный ряд, стабильный относительно ее группы автоморфизмов Φ, *то группа* Φ *нильпотентна.*

В случае, когда Φ-стабильный ряд нормален, доказана только разрешимость группы Φ; вопрос о ее нильпотентности остается пока открытым. В настоящей заметке рассматриваются некоторые случаи, когда группа Φ оказывается нильпотентной или локально нильпотентной. Основным результатом является следующая теорема:

Внешне нильпотентная группа автоморфизмов группы с условием максимальности нильпотентна.

Приведем некоторые определения и обозначения (см. также (2-4)).

Множество автоморфизмов Σ группы G называется стабильным, если в G имеется возрастающий нормальный Σ-стабильный ряд. Если в G имеется локальная система Σ-допустимых подгрупп, в которых Σ индуцирует стабильные множества автоморфизмов, то Σ называется локально стабильным множеством автоморфизмов. Если Σ-стабильный ряд конечен, то Σ называется внешне нильпотентным множеством. В частности, множество Σ может состоять только из одного автоморфизма или может быть некоторой группой автоморфизмов группы G.

Пусть g и h — элементы из группы G; φ и σ — элементы из ее группы автоморфизмов Φ. Мы пользуемся обычными обозначениями для коммутаторов; аналогично $[g, \varphi(0)] = g$, $[g, \varphi(n)] = [[g, \varphi(n-1)], \varphi]$ и т. д. $[G, \Phi]$ — это Φ-коммутант группы G, т. е. подгруппа группы G, порожденная всеми коммутаторами $[g, \varphi]$. Через $\hat{g}$ обозначается внутренний автоморфизм, индуцированный элементом g в группе G. Единица группы G обозначается через e, группы Φ — через ε.

§ 2. Лемма 1. *Пусть G — группа; φ и σ — автоморфизмы этой группы; $E \subset H \subset G$ — нормальный ряд, допустимый относительно этих автоморфизмов, причем σ индуцирует тождественные автоморфизмы в факторах этого ряда, а φ — в факторе G/H. Пусть $g \in G$, $[g, \varphi] = h$. Тогда имеет место соотношение:*

$$[g, [\sigma, \varphi(n)]] = [[g, \sigma]\varphi^{-1}\hat{h}(h)] \quad (n = 0, 1, 2, \ldots). \qquad (*)$$

Доказательство. Обозначим $[\sigma, \varphi(n)] = \sigma_n$, $[g, \sigma_n] = a_n$ $(n = 0, 1, 2, \ldots)$. Имеем: $[g, \sigma_n] = g^{-1}\sigma_n(g) = a_n$, откуда

$$\sigma_n(g) = g a_n.$$

С другой стороны,

$$\sigma_n(g) = [\sigma_{n-1}, \varphi](g) = \sigma_{n-1}^{-1}\varphi^{-1}\sigma_{n-1}\varphi(g) = \sigma_{n-1}^{-1}\varphi^{-1}\sigma_{n-1}(gh) =$$
$$\sigma_{n-1}^{-1}\varphi^{-1}(g a_{n-1} h) = \sigma_{n-1}^{-1}\varphi^{-1}(gh \cdot h^{-1} a_{n-1} h) = \sigma_{n-1}^{-1}(g\varphi^{-1}(h^{-1} a_{n-1} h)) =$$
$$= g a_{n-1}^{-1}\varphi^{-1}(h^{-1} a_{n-1} h) = g a_{n-1}^{-1}\varphi^{-1}\hat{h}(a_{n-1}).$$

Сравнивая выражения для $\sigma_n(g)$, получаем:

$$a_n = a_{n-1}^{-1}\varphi^{-1}\hat{h}(a_{n-1}). \qquad (**)$$

Если $n = 0$, то (*), очевидно, справедливо. Теперь из (**) легко получить справедливость (*) при любом n.

Лемма 2. *Пусть H — локально нильпотентная группа, φ — ее нильавтоморфизм, $h \in H$. Тогда $\varphi\hat{h}$ также нильавтоморфизм группы H.*

Доказательство. Пусть $\overline{H} = \{H, \overline{\varphi}\}$ — циклическое расширение группы H при помощи элемента $\overline{\varphi}$, индуцирующего в H автоморфизм φ. Очевидно, φ будет нильэлементом группы $\overline{H}$, поэтому группа $\overline{H}$ локально нильпотентна ([5]). Но тогда элемент $h\overline{\varphi}$ будет нильэлементом, а внутренний автоморфизм $\widehat{h\overline{\varphi}}$ — нильавтоморфизмом группы $\overline{H}$. Остается заметить, что автоморфизм $\widehat{h\overline{\varphi}}$ в группе H индуцирует автоморфизм $\varphi\hat{h}$.

Замечание. Если в условии леммы H — нильпотентная M-группа (M-группы — это группы с условием максимальности), то $\overline{H}$ — также нильпотентная M-группа, откуда вытекает, что автоморфизм $\varphi\hat{h}$ имеет конечный индекс нильпотентности, т. е. найдется такое $n \geqslant 0$, что для любого $a \in H$ будет иметь место равенство $[a, \varphi\hat{h}(n)] = e$.

Лемма 3. *Пусть H — нильпотентная группа, Φ — ее внешне нильпотентная группа автоморфизмов. Тогда группа Φ нильпотентна.*

Доказательство этой леммы нетрудно получить при помощи теоремы И. А. Калужнина.

Теорема 1. *Пусть G — M-группа, Φ — ее внешне нильпотентная группа автоморфизмов. Тогда группа Φ нильпотентна.*

Доказательство. В работе ([3]) Б. И. Плоткин показал, что в условиях теоремы $[G, \Phi]$ является нильпотентной группой. Обозначим через Σ инвариантную подгруппу группы Φ, состоящую из всех автоморфизмов, индуцирующих тождественные автоморфизмы в $[G, \Phi]$. Факторгруппа Φ/Σ изоморфна группе автоморфизмов группы $[G, \Phi]$, индуцированных в ней группой Φ, и, на основании леммы 3, нильпотентна. Покажем, что Φ — нильгруппа. Пусть φ и σ — произвольные автоморфизмы из Φ. Обозначим $[\sigma, \varphi(i)] = \sigma_i$. Ввиду нильпотентности группы Φ/Σ найдется такое $k \geqslant 0$, что $\sigma_k \in \Sigma$. Пусть $g \in G$, $[g, \sigma_k] = a$, $[g, \varphi] = h$. На основании замечания к лемме 2 найдется такое $n \geqslant 0$, не зависящее от выбора элемента g, что $[a, \varphi^{-1}\hat{h}(n)] = e$, откуда, по лемме 1, имеем $[g, [\sigma^k, \varphi(n)]] = [g, [\sigma, \varphi(k+n)]] = e$. Так как последнее равенство выполняется тождественно для всех $g \in G$, то $[\sigma, \varphi(k+n)] = \varepsilon$, т. е. Φ — нильгруппа. Но внешне нильпотентная группа автоморфизмов M-группы сама является M-группой ([6]), поэтому группа Φ нильпотентна ([7]).

Следствие. Группа нильавтоморфизмов M-группы нильпотентна ([3]).

§ 3. В этом пункте мы рассматриваем группы локально стабильных автоморфизмов. Следующая теорема выясняет роль локально стабильных элементов группы, т. е. таких элементов, которые индуцируют в группе внутренние локально стабильные автоморфизмы.

Теорема 2. *В произвольной группе радикал совпадает с множеством всех локально стабильных элементов.*

Доказательство. 1) Покажем, что каждый элемент радикала $R(G)$ группы G является локально стабильным. Пусть F — подгруппа, порожденная произвольным конечным множеством элементов из G и элементом $h \in R(G)$. Радикал $R(F)$ — счетная локально нильпотентная группа, поэтому в $R(F)$ можно построить возрастающий нормальный ряд, начинающийся с циклической группы $\{h\}$ и доходящий до $R(F)$. Отсюда вытекает, что $\{h\}$ субинвариантна в F, т. е. элемент h индуцирует в F стабильный автоморфизм.

2) Покажем обратное, т. е. что каждый локально стабильный элемент

$h \in G$ принадлежит радикалу $R(G)$. Пусть $[G^{(\alpha)}]$ — локальная система пс групп группы G, в которой $\hat{h}$ индуцирует стабильные автоморфизмы,

$$E = G_0^{(\alpha)} \subset G_1^{(\alpha)} \subset \ldots \subset G_\beta^{(\alpha)} \subset \ldots \subset G_\gamma^{(\alpha)} = G^{(\alpha)}$$

$\hat{h}$-стабильный ряд подгруппы $G^{(\alpha)}$. Обозначим для всех β $\{G_\beta^{(\alpha)}, h\} = H_\beta^{(}$ Тогда циклическая подгруппа $\{h\}$ будет субинвариантной в $H_\beta^{(\alpha)} = H^{(}$ Но в этом случае $\{h\} \subset R(H^{(\alpha)})$ и, так как $[H^{(\alpha)}]$ — локальная систе группы G, $\{h\} \subset R(G)$ ([8]).

Следствие. Если G — LM-радикальная группа, то каждый нильавтоморфизм φ является локально стабильным.

Доказательство. Пусть $\bar{G} = \{G, \bar{\varphi}\}$ — циклическое расширен группы G при помощи элемента $\bar{\varphi}$, индуцирующего в группе G автомо физм φ. В LM-радикальной группе $\bar{G}$ элемент $\bar{\varphi}$ является нильэлементо и поэтому содержится в радикале $R(\bar{G})$ ([9]). Но тогда, по теореме $\bar{\varphi}$ — локально стабильный элемент группы $\bar{G}$ и, очевидно, индуцирует группе G локально стабильный автоморфизм.

Лемма 4. *Пусть* Φ — *периодическая группа локально стабильны автоморфизмов группы* G. *Тогда* $[G, \Phi]$ *есть периодическая локаль нильпотентная группа.*

Доказательство. Из ([3]) вытекает, что в условиях леммы $[G,$ есть локально нильпотентная группа. Пусть P — периодическая час $[G, \Phi]$ и $\varphi(g) = gh$, где $\varphi \in \Phi$, $g \in G$, $h \in [G, \Phi] \setminus P$. Если $\varphi^n = \varepsilon$, $\varphi^n(g) = g = gh^n a$, где $a \in P$. Но равенство $h^n a = e$ невозможно, поэто $[G, \Phi] = P$.

Лемма 5. *Конечная группа нильавтоморфизмов периодической кально нильпотентной группы нильпотентна.*

Теорема 3. *Конечная группа локально стабильных автоморфизм* Φ *произвольной группы* G *нильпотентна.*

Доказательство. Покажем, что Φ — нильгруппа. Обозначи через Σ множество автоморфизмов, индуцирующих тождественные авт морфизмы в $[G, \Phi]$. Тогда Φ/Σ — нильпотентная группа (леммы 4 и 5 Пусть $\varphi \in \Phi$, $\sigma \in \Phi$, $[\sigma, \varphi(i)] = \sigma_i$. Для некоторого $k \geqslant 0$ будет $\sigma_k \in$ Допустим, что $\sigma_i \neq \varepsilon$ ни при каком i. Тогда, ввиду конечности груп Σ, найдется такое $s \geqslant 0$, что $\sigma_{m+s} = \sigma_m$ $(m \geqslant k)$, а так как $\sigma_m \neq \varepsilon$, на дется такое $g \in G$, что $[g, \sigma_m] = a \neq e$, откуда $[g, \sigma_{m+j}] \neq e$ ни при как $j \geqslant 0$. Обозначим $[g, \varphi] = h$. По лемме 2, $\varphi^{-1}\hat{h}$ — нильавтоморфизм, п этому для некоторого $n \geqslant 0$ будет $[a, \varphi^{-1}\hat{h}(n)] = e$. Но тогда, по лем 1, $[g, [\sigma_m, \varphi(n)]] = [g, \sigma_{m+n}] = e$. Полученное противоречие и доказыва теорему, так как конечная нильгруппа нильпотентна.

Следствие 1. Локально конечная группа локально стабильны автоморфизмов локально нильпотентна.

Следствие 2. Локально конечная группа нильавтоморфизм LM-радикальной группы локально нильпотентна.

Замечание. Следствие 2 уточняет результат, полученный автор ранее ([4]).

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
23 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. Kaloujnine, Ber. Math. Tagung Berlin, 164 (1953). [2] Б. И. Плоткин, Усп. матем. наук, **13**, 4, 82 (1958). [3] Б. И. Плоткин, ДАН, **130**, № 5 (196 [4] В. Г. Виляцер, Усп. матем. наук, **14**, 5 (1959). [5] Б. И. Плоткин, Усп. матем. наук, **9**, 3, 181 (1954). [6] Д. М. Смирнов, Матем. сборн., **32**, 365 (19 [7] Б. И. Плоткин, ДАН, **107**, № 5, 648 (1956). [8] Б. И. Плоткин, ДА 8, № 3, 341 (1954). [9] Б. И. Плоткин, Изв. высш. учебн. завед., матем., № 1 (19

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

МАТЕМАТИКА

Д. Ф. ДАВИДЕНКО

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ВАРИАЦИИ ПАРАМЕТРА К ВЫЧИСЛЕНИЮ ОПРЕДЕЛИТЕЛЕЙ

(*Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 16 XI 1959*)

1°. Пусть задана квадратная матрица $A(\lambda) = \|a_{ij}(\lambda)\|$ $(i, j = 1, 2, \ldots, n)$ n-го порядка, элементы которой являются функциями параметра λ, принимающего заданные значения на некотором конечном интервале $\lambda_0 \leqslant \lambda \leqslant \lambda^*$. Матрицу $A^{-1}(\lambda) = \|\alpha_{ij}(\lambda)\|$ $(i, j = 1, 2, \ldots, n)$ назовем обратной к матрице $A(\lambda)$, если

$$A^{-1}(\lambda)\, A(\lambda) = E, \tag{1}$$

где E — единичная матрица.

Пусть функции $a_{ij}(\lambda)$ $(i, j = 1, 2, \ldots, n)$ определены и непрерывны на всем интервале $\lambda_0 \leqslant \lambda \leqslant \lambda^*$ и имеют на этом интервале непрерывные производные. Пусть, кроме того, матрица $A(\lambda)$ имеет на интервале $\lambda_0 \leqslant \lambda \leqslant \lambda^*$ отличный от нуля определитель $\Delta(\lambda)$ и при некотором значении λ, например $\lambda = \lambda_0$, величина этого определителя нам известна:

$$\Delta(\lambda_0) = \Delta^{(0)}. \tag{2}$$

Требуется найти приближенные значения $\Delta(\lambda)$ для заданных значений $\lambda > \lambda_0$.

Обозначим через $dA(\lambda)/d\lambda = \|a'_{ij}(\lambda)\|$ матрицу, получающуюся из матрицы $A(\lambda)$ путем замены всех элементов их производными по λ, и докажем следующую лемму.

Лемма*. *Если для матрицы* $A(\lambda) = \|a_{ij}(\lambda)\|$ $(i, j = 1, 2, \ldots, n)$ *существует на интервале* $\lambda_0 \leqslant \lambda \leqslant \lambda^*$ *обратная матрица* $A^{-1}(\lambda) = \|\alpha_{ij}(\lambda)\|$ $(i, j, \ldots, n)$, *то для всех* λ *из этого интервала имеет место соотношение*

$$\frac{d\Delta(\lambda)}{d\lambda} = \Delta(\lambda)\, \mathrm{Sp}\left(A^{-1}(\lambda)\frac{dA(\lambda)}{d\lambda}\right)^{**}. \tag{3}$$

Доказательство. Принимая λ за независимую переменную и дифференцируя по λ определитель

$$\Delta(\lambda) = \begin{vmatrix} a_{11}(\lambda) & a_{12}(\lambda) & \ldots & a_{1n}(\lambda) \\ a_{21}(\lambda) & a_{22}(\lambda) & \ldots & a_{2n}(\lambda) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{n1}(\lambda) & a_{n2}(\lambda) & \ldots & a_{nn}(\lambda) \end{vmatrix},$$

---

* Аналогичная лемма несколько другим путем доказана в [1].

** Здесь $\mathrm{Sp}\, D$ означает след матрицы D, т. е. сумму ее диагональных элементов.

находим

$$\frac{d\Delta(\lambda)}{d\lambda} = \sum_{l=1}^{n} \begin{vmatrix} a_{11}(\lambda) \ldots a_{1,\,l-1}(\lambda)\ a'_{1l}(\lambda)\ a_{1,\,l+1}(\lambda) \ldots a_{1n}(\lambda) \\ a_{21}(\lambda) \ldots a_{2,\,l-1}(\lambda)\ a'_{2l}(\lambda)\ a_{2,\,l+1}(\lambda) \ldots a_{2n}(\lambda) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ a_{n1}(\lambda) \ldots a_{n,\,l-1}(\lambda)\ a_{nl}(\lambda)\ a_{n,\,l+1}(\lambda) \ldots a_{nn}(\lambda) \end{vmatrix}. \tag{4}$$

Далее, дифференцируя по λ тождество (1), имеем

$$\frac{dA^{-1}(\lambda)}{d\lambda} A(\lambda) + A^{-1}(\lambda) \frac{dA(\lambda)}{d\lambda} = 0, \tag{5}$$

откуда

$$\frac{dA(\lambda)}{d\lambda} = -A(\lambda) \frac{dA^{-1}(\lambda)}{d\lambda} A(\lambda),$$

или, в развернутом виде,

$$a'_{ij}(\lambda) = -\sum_{\nu,\,\mu=1}^{n} a_{i\nu}(\lambda)\, \alpha'_{\nu\mu}(\lambda)\, a_{\mu j}(\lambda) \quad (i,\ j = 1,\ 2,\ \ldots,\ n). \tag{6}$$

Подставляя (6) в (4), получаем

$$\frac{d\Delta(\lambda)}{d\lambda} = -\Delta(\lambda) \sum_{p,\,q=1}^{n} \alpha'_{pq}(\lambda)\, a_{qp}(\lambda), \tag{7}$$

где, очевидно,

$$\sum_{p,\,q=1}^{n} \alpha'_{pq}(\lambda)\, a_{qp}(\lambda) = \mathrm{Sp}\left(\frac{dA^{-1}(\lambda)}{d\lambda} A(\lambda)\right).$$

Учитывая тождество (5), приходим к требуемому соотношению (3). Лемма доказана.

Чтобы определить для заданных λ значения определителя $\Delta(\lambda)$, дифференциальное уравнение (3) численно интегрируем на интервале $\lambda_0 \leqslant \lambda \leqslant \lambda^*$ при начальном условии (2):

$$\lambda = \lambda_0, \quad \Delta(\lambda) = \Delta^0.$$

Полученные при интегрировании численные значения $\Delta(\lambda)$ для каждого заданного значения параметра λ и будут искомыми приближенными значениями определителя матрицы $A(\lambda)$.

Заметим, что при численном интегрировании уравнения (3) необходимо знать на каждом шаге элементы обратной матрицы $A^{-1}(\lambda)$. При вычислении этих элементов можно воспользоваться, например, методом вариации параметра ([2]). При этом следует дополнительно предположить, что при $\lambda = \lambda_0$ нам известна обратная матрица $A^{-1}(\lambda)$:

$$A^{-1}(\lambda_0) = A_0^{-1} = \|\alpha_{ij}^{(0)}\| \quad (i,\ j = 1,\ 2,\ \ldots,\ n), \tag{8}$$

и вместо одного уравнения (2) численно интегрировать систему двух уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta(\lambda)}{d\lambda} &= \Delta(\lambda)\, \mathrm{Sp}\left(A^{-1}(\lambda) \frac{dA(\lambda)}{d\lambda}\right), \\ \frac{dA^{-1}(\lambda)}{d\lambda} &= -A^{-1}(\lambda) \frac{dA(\lambda)}{d\lambda} A^{-1}(\lambda) \end{aligned} \tag{9}$$

при начальных условиях (2), (8):

$$\lambda = \lambda_0, \quad \Delta(\lambda) = \Delta^{(0)}, \quad A^{-1}(\lambda) = A_0^{-1}.$$

2^0. Пусть теперь при некотором значении $\lambda = \lambda_i$ из интервала

$\lambda_0 \leqslant \lambda \leqslant \lambda^*$ определитель $\Delta(\lambda)$ обращается в нуль, т. е.

$$\Delta(\lambda_i) = 0.$$

Запишем матрицу $A(\lambda)$ в виде

$$A(\lambda) = \begin{Vmatrix} P(\lambda) & u(\lambda) \\ v(\lambda) & a_{nn}(\lambda) \end{Vmatrix},$$

где $P(\lambda)$ — матрица $(n-1)$-го порядка, $v(\lambda)$ — строка, $u(\lambda)$ — столбец, и предположим, что определитель $\overline{\Delta}(\lambda)$ матрицы $P(\lambda)$ в некоторой окрестности точки λ_i, скажем $\lambda_i' \leqslant \lambda \leqslant \lambda_i''$, отличен от нуля.

Обратную матрицу $A^{-1}(\lambda)$ запишем, согласно методу окаймления ([3]), в виде

$$A^{-1}(\lambda) = \begin{Vmatrix} P^{-1}(\lambda) + \dfrac{P^{-1}(\lambda)\, u(\lambda)\, v(\lambda)\, P^{-1}(\lambda)}{\alpha(\lambda)} & -\dfrac{P^{-1}(\lambda)\, u(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \\ -\dfrac{v(\lambda)\, P^{-1}(\lambda)}{\alpha(\lambda)} & \dfrac{1}{\alpha(\lambda)} \end{Vmatrix}, \qquad (10)$$

где $P^{-1}(\lambda)$ — обратная матрица к матрице $P(\lambda)$,

$$\alpha(\lambda) = a_{nn}(\lambda) - v(\lambda)\, P^{-1}(\lambda)\, u(\lambda).$$

Имеет место соотношение ([4, 5])

$$\alpha(\lambda) = \frac{\Delta(\lambda)}{\overline{\Delta}(\lambda)}, \qquad (11)$$

из которого видно, что $\Delta(\lambda)$ и $\alpha(\lambda)$ обращаются в нуль одновременно.

Таким образом, чтобы найти численные значения $\Delta(\lambda)$ в окрестности точки λ_i, на интервале $\lambda_i' \leqslant \lambda \leqslant \lambda_i''$ вместо системы (9) численно интегрируем систему

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta(\lambda)}{d\lambda} &= \operatorname{Sp}\left(B(\lambda)\frac{dA(\lambda)}{d\lambda}\right), \\ B(\lambda) &= \overline{\Delta}(\lambda)\begin{Vmatrix} \alpha(\lambda)\, P^{-1}(\lambda) + M(\lambda) & -P^{-1}(\lambda)\, u(\lambda) \\ -v(\lambda)\, P^{-1}(\lambda) & 1 \end{Vmatrix}, \\ M(\lambda) &= P^{-1}(\lambda)\, u(\lambda)\, v(\lambda)\, P^{-1}(\lambda), \\ \alpha(\lambda) &= a_{nn}(\lambda) - v(\lambda)\, P^{-1}(\lambda)\, u(\lambda), \\ \frac{dP^{-1}(\lambda)}{d\lambda} &= -P^{-1}(\lambda)\frac{dP(\lambda)}{d\lambda}P^{-1}(\lambda), \\ \frac{d\overline{\Delta}(\lambda)}{d\lambda} &= \overline{\Delta}(\lambda)\operatorname{Sp}\left(P^{-1}(\lambda)\frac{dP(\lambda)}{d\lambda}\right), \end{aligned} \qquad (12)$$

где $B(\lambda)$ — союзная матрица для матрицы $A(\lambda)$, полученная из (10) при помощи соотношения (11) при начальных условиях

$$\lambda = \lambda_i', \quad \Delta(\lambda) = \Delta', \quad P^{-1}(\lambda) = P_0^{-1}, \quad \overline{\Delta}(\lambda) = \overline{\Delta}'.$$

При этом в качестве начального значения Δ' для определителя $\Delta(\lambda)$ берем последнее его значение $\Delta(\lambda_i')$, полученное при интегрировании системы (9). Начальную матрицу P_0^{-1} и значение $\overline{\Delta}'$ определителя $\overline{\Delta}(\lambda)$ находим по формулам

$$P_0^{-1} = Q(\lambda_i') - \frac{r(\lambda_i')\, q(\lambda_i')}{a_{nn}(\lambda_i')}, \qquad \overline{\Delta}' = a_{nn}(\lambda_i')\, \Delta(\lambda_i'),$$

в которых используются элементы обратной матрицы

$$A^{-1}(\lambda_i') = \begin{Vmatrix} Q(\lambda_i') & r(\lambda_i') \\ q(\lambda_i') & \alpha_{nn}(\lambda_i') \end{Vmatrix},$$

полученной при интегрировании системы (9).

Здесь $Q(\lambda_i')$ — матрица, а $q(\lambda_i')$ — строка, $r(\lambda_i')$ — столбец, $\alpha_{nn}(\lambda_i')$ — число.

После того как система (12) будет проинтегрирована на интервале $\lambda_i' \leqslant \lambda \leqslant \lambda_i''$, снова возвращаемся к системе (9) и продолжаем численно интегрировать ее на интервале $\lambda_i'' \leqslant \lambda \leqslant \lambda^*$, причем за начальное значение для $\Delta(\lambda)$ берем последнее его значение $\Delta(\lambda_i'')$, полученное при интегрировании системы (12), а начальную матрицу для $A^{-1}(\lambda)$ определяем по формуле (10) при $\lambda = \lambda_i''$.

3°. Предлагаемый метод применим также и к вычислению определителей постоянных матриц. При этом постоянную n-мерную матрицу C представляем в виде суммы двух матриц C_0 и C_1 так, чтобы матрица C_0^{-1} и значение определителя $|C_0|$ легко можно было найти. Тогда матрица

$$C_\lambda = C_0 + \lambda C_1$$

при $\lambda = 1$ совпадает с исходной матрицей C, а при $\lambda = 0$ она имеет обратную C_0^{-1} и значение определителя $|C_\lambda|$, равное значению определителя $|C_0|$.

Поступая с матрицей C_λ аналогично изложенному в 1°, получаем для значений определителя $|C_\lambda|$ следующую систему уравнений, аналогичную системе (9):

$$\frac{d|C_\lambda|}{d\lambda} = |C_\lambda| \operatorname{Sp}(C_\lambda^{-1} C_1),$$

$$\frac{dC_\lambda^{-1}}{d\lambda} = -C_\lambda^{-1} C_1 C_\lambda^{-1}.$$

Эту систему численно интегрируем на интервале $0 \leqslant \lambda \leqslant 1$. В качестве начальных условий берем значения $|C_\lambda|$ и C_λ^{-1}, соответствующие $\lambda = 0$. Значение определителя $|C_\lambda|$ при $\lambda = 1$ будет искомым значением определителя матрицы C.

Поступило
22 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Халанай, О линейных дифференциальных уравнениях 2-го порядка с почти-периодическими коэффициентами, Диссертация, 1952. [2] Д. Ф. Давиденко, ДАН, **131**, № 3 (1960). [3] В. Н. Фаддеева, Вычислительные методы линейной алгебры, М.— Л., 1950. [4] И. Ф. Ковалев, Л. С. Маянц, ДАН, **108**, № 2 (1956). [5] A. Rahman, Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg., **40**, № 8, 798 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

МАТЕМАТИКА

К. КОРДУНЯНУ

О СУЩЕСТВОВАНИИ ОГРАНИЧЕННЫХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ СИСТЕМ

(*Представлено академиком И. Г. Петровским 3XII 1959*)

Пусть $a(t)$ — вещественная непрерывная функция, определенная на полуоси $t \geqslant 0$.

Согласно Перрону (1), функция $a(t)$ удовлетворяет условию (A), если функции $\exp\left\{\int_0^t a(\tau)\,d\tau\right\}$ и $\int_0^t \exp\left\{\int_\tau^t a(\theta)\,d\theta\right\}d\tau$ ограничены на полуоси $t \geqslant 0$.

Аналогично функция $a(t)$ удовлетворяет условию (B), если функция $\exp\left\{\int_0^t a(\tau)\,d\tau\right\}$ неограничена, а $\int_t^\infty \exp\left\{\int_\tau^t a(\theta)\,d\theta\right\}d\tau$ определена и ограничена на полуоси $t \geqslant 0$.

В дальнейшем будем рассматривать только вещественные функции.

Рассмотрим систему

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(t, x_1, \ldots, x_i) + R_i(t, x_1, \ldots, x_n), \quad 1 \leqslant i \leqslant n, \tag{1}$$

предполагая, что выполняются следующие условия:

а) Функции $f_i(t, x_1, \ldots, x_i)$, $1 \leqslant i \leqslant n$, непрерывны на множестве

$$t \geqslant 0, \quad \|x\| \leqslant h, \quad 0 < h \leqslant +\infty, \tag{$\bar{\Delta}$}$$

и $f_i(t, 0, \ldots, 0) \equiv 0, \quad 1 \leqslant i \leqslant n$.

б) Производные $\partial f_i/\partial x_j$, $1 \leqslant j \leqslant i \leqslant n$, непрерывны и ограничены в $\bar{\Delta}$.

в) Для каждого индекса i, $1 \leqslant i \leqslant n$, существует функция $a_i(t)$, непрерывная на полуоси $t \geqslant 0$, удовлетворяющая условию (A) или (B), такая, что $\partial f_i/\partial x_i \leqslant a_i(t)$ в случае, если $a_i(t)$ удовлетворяет условию (A), и $\partial f_i/\partial x_i \geqslant a_i(t)$, если $a_i(t)$ удовлетворяет условию (B). Очевидно, предыдущие неравенства имеют место во всем $\bar{\Delta}$.

В дальнейшем мы будем обозначать через i_A те индексы, i, $1 \leqslant i \leqslant n$, для которых $a_i(t)$ удовлетворяет условию (A).

г) Функции $R_i(t, x_1, \ldots, x_n)$, $1 \leqslant i \leqslant n$, непрерывны в $\bar{\Delta}$ и удовлетворяют на этом множестве условию Липшица

$$|R_i(t, x_1, \ldots, x_n) - R_i(t, \bar{x}_1, \ldots, \bar{x}_n)| \leqslant L\|x - \bar{x}\|, \quad 1 \leqslant i \leqslant n. \tag{2}$$

Теорема 1. *Пусть функции f_i и R_i удовлетворяют условиям* а), б), в) *и* г).

Тогда система (1) *при условиях*

$$x_i(0) = x_i^{(0)}, \quad i = i_A, \tag{3}$$

допускает единственное решение, определенное на полуоси $t \geqslant 0$, *график которого принадлежит* $\bar{\Delta}$, *если* $x_i^{(0)}$, $i = i_A$, *и* L *достаточно малы.*

Если индексы i_A *отсутствуют, то система* (1) *имеет единственное решение, определенное на полуоси* $t \geqslant 0$, *график которого принадлежит* $\bar{\Delta}$.

Доказательство этой теоремы опирается на принцип неподвижной точки Банаха и на некоторые леммы, относящиеся к системам вида

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(t, x_1, \ldots, x_i) + h_i(t), \quad 1 \leqslant i \leqslant n, \tag{4}$$

где f_i удовлетворяют указанным выше условиям, а $h_i(t)$ суть непрерывные ограниченные функции на полуоси $t \geqslant 0$. Из доказательства вытекает также равномерная сходимость (на полуоси $t \geqslant 0$) процесса последовательных приближений, определяемого соотношениями

$$\frac{dx_i^{(k)}}{dt} = f_i(t, x_1^{(k)}, \ldots, x_i^{(k)}) + R_i(t, x_1^{(k-1)}, \ldots, x_n^{(k-l)}), \quad 1 \leqslant i \leqslant n;\ k \geqslant 1; \tag{5}$$

$$x_i^{(k)}(0) = x_i^{(0)}, \quad i = i_A,\ k \geqslant 1. \tag{6}$$

Теорема 1 обобщает результат Перрона ([1]), так как любая линейная дифференциальная система может быть приведена к треугольному виду. Ограничение только классом вещественных функций не приводит к другим упрощениям, кроме записи.

Отметим, что аналогичная теорема верна и в случае, когда ищутся решения, ограниченные на всей действительной оси. Эта теорема легко формулируема, учитывая результаты работы ([2а]).

Заменяем условия б) и г) более общими условиями:

$б_1$) Производные $\partial f_i/\partial x_i$, $1 \leqslant i \leqslant n$, непрерывны и ограничены в $\bar{\Delta}$ и

$$|f_i(t, x_1, \ldots, x_{i-1}, 0)| \leqslant M \sum_{j=1}^{i-1} |x_j|, \quad 2 \leqslant i \leqslant n, \tag{7}$$

где M — положительная постоянная.

$г_1$) Функции $R_i(t, x_1, \ldots, x_n)$, $1 \leqslant i \leqslant n$, непрерывны в $\bar{\Delta}$.

Теорема 2. *Пусть функции* f_i *и* R_i *удовлетворяют условиям* а), $б_1$), в) *и* $г_1$).

Тогда система (1) *при условиях* (3) *имеет по крайней мере одно решение, определенное на полуоси* $t \geqslant 0$, *график которого принадлежит* $\bar{\Delta}$, *если* $x_i^{(0)}$, $i = i_A$, *и* R_i *достаточно малы.*

В случае, если индексы i_A *отсутствуют, система* (1) *имеет по крайней мере одно решение, определенное на полуоси* $t \geqslant 0$, *график которого принадлежит* $\bar{\Delta}$.

Для доказательства этой теоремы используется, как было указано в ([2б]), принцип неподвижной точки Шаудера — Тихонова и следующая лемма:

Лемма. *Допустим, что функции* f_i *удовлетворяют условиям* а), $б_1$) *и* в), *а* $h_i(t)$ *непрерывны и ограничены на полуоси* $t \geqslant 0$.

Тогда система (4) *при условиях* (3) *имеет единственное решение, определенное на полуоси* $t \geqslant 0$, *график которого принадлежит* $\bar{\Delta}$, *если* $x_i^{(0)}$, $i = i_A$, *и* $h_i(t)$ *достаточно малы.*

Для этого решения имеет место неравенство

$$\| x(t) \| \leqslant P \sum_{j=i_A} | x_j^{(0)} | + Q \| h(t) \|, \tag{8}$$

где P и Q — положительные величины, зависящие только от функции f_i.

Когда индексы i_A отсутствуют, система (4) *имеет един твенное решение, определенное на полуоси $t \geqslant 0$, график которого принадлежит $\bar{\Delta}$. Неравенство* (8) *имеет в этом случае место, если положить $P = 0$.*

Через $\| x(t) \|$ мы обозначаем $\max\limits_i \left\{ \sup\limits_{t \geqslant 0} | x_i(t) | \right\}$, $1 \leqslant i \leqslant n$.

Эта лемма полезна и для доказательства того факта, что *нулевое решение невозмущенной системы*

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(t, x_1, \ldots, x_n), \quad 1 \leqslant i \leqslant n, \tag{1'}$$

условно устойчиво при постоянно действующих возмущениях ([2в]).

Рассмотрим теперь систему

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(t, x_1, \ldots, x_n), \quad 1 \leqslant i \leqslant n, \tag{9}$$

и предположим, что удовлетворены следующие условия:

а′) Функции f_i непрерывны в множестве $\bar{\Delta}$.

б′) Производные $\partial f_i / \partial x_i$, $1 \leqslant i \leqslant n$, непрерывны в $\bar{\Delta}$.

г′) Функции $f_i(t, x_1, \ldots, x_{i-1}, 0, x_{i+1}, \ldots, x_n)$, $1 \leqslant i \leqslant n$, достаточно малы в $\bar{\Delta}$.

Теорема 3. *Пусть функции f_i удовлетворяют условиям* а′), б′), в) *и* г′).

Тогда система (9) *при условиях* (3) *допускает по крайней мере одно решение, определенное на полуоси $t \geqslant 0$, график которого принадлежит $\bar{\Delta}$.*

Эта теорема обобщает некоторые полученные раньше результаты ([2г]).

Можно получить аналогичную теорему о существовании семейства ограниченных решений на всей действительной оси.

Математический семинар им. А. Миллера
при Ясском университете
Яссы, Румыния

Поступило
6 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] O. Perron, Math. Zs., **32**, 465 (1930). [2] а) C. Corduneanu, Ann. Polon. Math., **5**, 103 (1958); б) Acta Sci. Math. Univ. Szegediensis, **19** (1958); в) Rev. Math. pures et appl., **2**, 497 (1957); г) Analele ştiinţifice ale Univ. din Iaşi, **3** (1957).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

МАТЕМАТИКА

А. Н. КОСТОВСКИЙ

ФОРМУЛЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ В МЕТОДЕ ЛЕМЕРА ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ АЛГЕБРАИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

(*Представлено академиком С. Л. Соболевым 23 XI 1959*)

Пусть дано уравнение с действительными коэффициентами

$$f(x) = a_0 + a_1 x + \ldots + a_n x^n = 0, \quad a_0 \neq 0, \quad a_n \neq 0, \tag{1}$$

корни которого расположены по возрастанию модулей

$$0 < |x_1| \leqslant |x_2| \leqslant \ldots \leqslant |x_n|. \tag{2}$$

Д. Лемером (1) дана новая модификация известного метода Лобачевского — Греффе численного решения уравнений. Он предложил вычислять две последовательности симметричных функций

$$S_k^{(\nu)}(x_1^{-2^\nu} x_2^{-2^\nu} \ldots x_k^{-2^\nu}), \quad \Sigma_k^{(\nu)}(x_1^{-2^\nu} \ldots x_{k-1}^{-2^\nu} x_k^{-2^\nu+1}), \quad k = 1, 2, \ldots, n; \ \nu = 1, 2, \ldots$$

Формулы для вычисления $\Sigma_k^{(\nu)}$ являются различными для $\nu = 1$ и $\nu \geqslant 2$ и отличаются по внешнему виду от формул для вычисления $S_k^{(\nu)}$.

В данной заметке предлагается вместо вычисления $\Sigma_k^{(\nu)}$ производить вычисление симметричных функций $\sigma_k^{(\nu)}(x_1^{-2^\nu} \ldots x_k^{-2^\nu} x_{k+1}^{-1})$, что позволяет на электронных вычислительных машинах производить вычисление $S_k^{(\nu)}$ и $\sigma_k^{(\nu)}$ по одной и той же программе. Кроме того, будет указан алгоритм, позволяющий судить, до каких пор необходимо вести преобразование уравнений ($\nu = 1, 2, \ldots$), чтобы получить корни данного уравнения с наперед заданной точностью. Преобразуем данное уравнение (1) по формулам

$$f_p(x) = f_{p-1}(\varepsilon_0 \sqrt{x})\, f_{p-1}(\varepsilon_1 \sqrt{x}), \quad p = 1, 2, \ldots, \nu,$$

где ε_0 и ε_1 — корни уравнения $x^2 + 1 = 0$. Получим уравнение

$$f_\nu(x) = a_0^{(\nu)} + a_1^{(\nu)} x + \ldots + a_n^{(\nu)} x^n = a_0^{(\nu)} \left(1 + \frac{x}{x_1^m}\right)\left(1 + \frac{x}{x_2^m}\right) \ldots \left(1 + \frac{x}{x_n^m}\right) = 0, \tag{3}$$

где $m = 2^\nu$, $a_0^{(\nu)} = a_0^m$,

$$a_k^{(p)} = (a_k^{(p-1)})^2 + 2 \sum_{i=1}^{r} (-1)^i a_{k-i}^{(p-1)} a_{k+i}^{(p-1)}, \quad r = \min(k, n-k), \tag{4}$$

$$a_k^{(0)} = a_k, \quad k = 0, 1, 2, \ldots, n;$$

$$S_k^{(\nu)}(x_1^{-m} x_2^{-m} \ldots x_k^{-m}) = a_k^{(\nu)} : a_0^{(\nu)}. \tag{5}$$

Пусть h — бесконечно малая величина. Пренебрегая членами, содержащими h^2 и более высокие степени h, получим

$$f(x-h) = A_0 + A_1 x + \ldots + A_n x^n = 0, \tag{6}$$

$$b_k = -(k+1)\, a_{k+1}, \quad A_k = a_k + h b_k, \quad k = 0, 1, 2, \ldots, n \quad (b_n = 0). \tag{7}$$

Преобразуя уравнение (6) по формулам (4), получим

$$f_1(x-h) = A_0^{(1)} + A_1^{(1)} x + \ldots + A_n^{(1)} x^n = 0,$$

$$A_k^{(1)} = A_k^2 + 2 \sum_{i=1}^{r} (-1)^i A_{k-i} A_{k+i} = \left[a_k^2 + 2 \sum_{i=1}^{r} (-1)^i a_{k-i}\, a_{k+i}\right] +$$

$$+ 2h \left[a_k b_k + \sum_{i=1}^{r} (-1)^i (a_{k-i} b_{k+i} + a_{k+i} b_{k-i})\right] = a_k^{(1)} + 2h b_k^{(1)}.$$

Сделав ν подобных преобразований уравнения (6), находим

$$f_\nu(x-h) = A_0^{(\nu)} + A_1^{(\nu)}x + \ldots + A_n^{(\nu)}x^n = 0, \tag{8}$$

$$b_k^{(p)} = a_k^{(p-1)}b_k^{(p-1)} + \sum_{i=1}^{r}(-1)^i\,(a_{k-i}^{(p-1)}b_{k+i}^{(p-1)} + a_{k+i}^{(p-1)}b_{k-i}^{(p-1)}), \tag{9}$$

$r = \min(k, n-k)$, $k = 0, 1, \ldots, n$; $p = 1, 2, \ldots, \nu$, $A_k^{(\nu)} = a_k^{(\nu)} + mhb_k^{(\nu)}$. (10)

Корни уравнения (8) суть

$$-(x_k^m + mhx_k^{m-1}), \quad k = 1, 2, \ldots, n, \quad m = 2^\nu. \tag{11}$$

Принимая во внимание, что $A_n^{(\nu)} = a_n^{(\nu)}$, получим

$$\frac{A_k^{(\nu)}}{A_n^{(\nu)}} = \frac{a_k^{(\nu)} + mhb_k^{(\nu)}}{a_n^{(\nu)}} = S_{n-k}^{(\nu)}(x_1^m \ldots x_{n-k}^m) + mhS_{n-k}^{(\nu)}(x_1^m \ldots x_{n-k-1}^m x_{n-k}^{m-1}).$$

Разделив последнее равенство на $a_0^{(\nu)}/a_n^{(\nu)} = x_1^m \ldots x_n^m$, находим

$$\frac{b_k^{(\nu)}}{a_0^{(\nu)}} = S_k^{(\nu)}(x_1^{-m} \ldots x_k^{-m}\, x_{k+1}^{-1}). \tag{12}$$

Пусть $f(x)$ — целая трансцендентная функция нулевого рода ([2])

$$f(x) = a_0 \prod_{k=1}^{\infty}\left(1 + \frac{x}{x_k}\right) = a_0 + a_1x + \ldots + a_nx^n + \ldots = 0,$$

$$0 < |x_1| \leqslant |x_2| \leqslant \ldots$$

Приведенные рассуждения в этом случае остаются в силе. Формулу (12) мы получим, принимая во внимание, что $b_0^{(\nu)} = -a_0^{m-1}a_1$, и считая, что бесконечно малая величина $h < |x_1|$, т. е. $A_0^{(\nu)} \neq 0$.

$$\frac{a_0^{(\nu)}}{A_0^{(\nu)}} = \frac{a_0^m}{a_0^m - mha_0^{m-1}a_1} = \frac{1}{1 + mh\left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \cdots\right)},$$

$$\frac{A_k^{(\nu)}}{A_0^{(\nu)}} = S_k^{(\nu)}\left(\frac{1}{(x_1^m + mhx_1^{m-1})\ldots(x_k^m + mhx_k^{m-1})}\right) =$$

$$= S_k^{(\nu)}\left(\frac{1}{x_1^m x_2^m \ldots x_k^m + mh(x_1^m \ldots x_{k-1}^m x_k^{m-1} + x_1^{m-1}x_2^m \ldots x_k^m)}\right),$$

отсюда

$$\frac{A_k^{(\nu)}}{a_0^{(\nu)}} = \frac{a_k^{(\nu)}}{a_0^{(\nu)}} + mh\frac{b_k^{(\nu)}}{a_0^{(\nu)}} =$$

$$= S_k^{(\nu)}\left(\frac{\left[1 + mh\left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \ldots\right)\right]\left[x_1^m \ldots x_k^m - mh(x_1^m \ldots x_{k-1}^m x_k^{m-1} + \ldots)\right]}{x_1^{2m}x_2^{2m}\ldots x_k^{2m}}\right) =$$

$$= S_k^{(\nu)}\left[x_1^{-m} \ldots x_k^{-m} + mhx_1^{-m} \ldots x_k^{-m}(x_{k+1}^{-1} + x_{k+2}^{-1} + \ldots)\right] =$$

$$= S_k^{(\nu)}(x_1^m \ldots x_k^m) + mhS_k^{(\nu)}(x_1^{-m} \ldots x_k^{-m}\, x_{k+1}^{-1}),$$

т. е. формула (12) остается в силе.

Формулу (4) можно записать в виде

$$a_k^{(\nu)} = a_k^{(\nu-1)}a_k^{(\nu-1)} + \sum_{i=1}^{r}(-1)^i\,(a_{k-i}^{(\nu-1)}a_{k+i}^{(\nu-1)} + a_{k+i}^{(\nu-1)}a_{k-i}^{(\nu-1)});$$

Таблица 1

$b_0=-a_1=-8$			$b_1=-2a_2=-16$	$b_2=-3a_3=-3$	$b_3=0$	
$a_0=7$	$a_1=8$	$a_2=8$	$a_3=1$	$a_0=7$ $b_0=-8$	$a_1=8$ $b_1=-16$	$a_2=8$ $b_2=-3$	$a_3=1$ $b_3=0$	ν
49	-48	48	1	$a_0^{(1)}=49$ $b_0^{(1)}=-56$	$a_1^{(1)}=-48$ $b_1^{(1)}=-43$	$a_2^{(1)}=48$ $b_2^{(1)}=-8$	$a_3^{(1)}=1$ $b_3^{(1)}=0$	1
2401	-2400	2400	1	$a_0^{(2)}=2401$ $b_0^{(2)}=-2744$	$a_1^{(2)}=-2400$ $b_1^{(2)}=5144$	$a_2^{(2)}=2400$ $b_2^{(2)}=-341$	$a_3^{(2)}=1$ $b_3^{(2)}=0$	2
5 764 801	$-5\,764\,800$	5 764 800	1	$a_0^{(3)}=5\,764\,801$ $b_0^{(3)}=-6\,588\,344$	$a_1^{(3)}=-5\,764\,800$ $b_1^{(3)}=-4\,941\,259$	$a_2^{(3)}=5\,764\,800$ $b_2^{(3)}=-823\,544$	$a_3^{(3)}=1$ $b_3^{(3)}=0$	3
$a_0^{(4)}=33\,232\,930\,569\,601$	$a_1^{(4)}<0$	$a_2^{(4)}=33\,232\,930\,569\,600$	$a_3^{(4)}=1$	$a_0^{(4)}=33\,232\,930\,569\,601$	$a_1^{(4)}<0$	$a_2^{(4)}=33\,232\,930\,569\,600$	$a_3^{(4)}=1$	4
				$b_0^{(4)}=-37\,980\,492\,079\,544$	$b_1^{(4)}>0$	$b_2^{(4)}=-4\,747\,561\,509\,941$	$b_3^{(4)}=0$	

поэтому программу, с
ставленную для вычислен
на электронной цифров
машине величин $b_k^{(\nu)}$
формулам (9), можно и
пользовать и для вычисл
ния коэффициентов $a_k^{(\nu)}$, з
сылая предварительно
ячейки $\langle b_k^{(\nu)} \rangle$ величины $a_k^{(}$

Из (5) и (12) при дост
точно большом числе пр
образований ν следует:

а) если $\leqslant |x_{k-1}| < |x_k|$
$< |x_{k+1}| \leqslant$, то

$$x_k = \left(\frac{b_{k-1}^{(\nu)}}{a_{k-1}^{(\nu)}} - \frac{b_k^{(\nu)}}{a_k^{(\nu)}} \right)^{-1}; \quad (13$$

б) если $x_k = \bar{x}_{k+1} = \rho e^{i}$
$\leqslant |x_{k-1}| < \rho < |x_{k+2}| \leqslant$, т

$$\rho = \left[a_{k-1}^{(\nu)} \,/\, a_{k+1}^{(\nu)} \right]^{1/2^{\nu+1}}; \quad (14$$

$$\cos\varphi = \frac{\rho}{2} \left(\frac{b_{k-1}^{(\nu)}}{a_{k-1}^{(\nu)}} - \frac{b_{k+1}^{(\nu)}}{a_{k+1}^{(\nu)}} \right),$$

(15)

Пусть теперь в нера
венствах (2) имеет место
строгое неравенство $|x_k| <$
$< |x_{k+1}|$, тогда для поли
нома степени n из (5), (9)
и (12) следует

$$\lim_{\nu\to\infty} \frac{b_k^{(\nu+1)}}{a_k^{(\nu)}\, b_k^{(\nu)}} = \lim_{\nu\to\infty} x_1^{-2^{\nu+1}} \ldots$$

$$\ldots x_k^{-2^{\nu+1}}\, x_{k+1}\, b_k^{(\nu+1)} = 1.$$

(16)

Таким образом, о пра
вильно и неправильно
изменяющихся коэффи
циентах преобразуемого
уравнения можно судить
не только по таблице вы
числения коэффициентов
$a_k^{(\nu)}$, но и по таблице, в
которой производится вы
числение вспомогательных
величин $b_k^{(\nu)}$.

Из (4) и (9) немедлен
но следует правило (3).

Для вычисления модулей корней уравнения (1) не меньше чем с μ верными знаками преобразование данного уравнения следует вести до тех пор, пока в каждом из правильно изменяющихся коэффициентов суммы $\sum_{i=1}^{r}(-1)^i a_{k-i}^{(\nu)} a_{k+i}^{(\nu)}$ и $\sum_{i=1}^{r}(-1)^i (a_{k-i}^{(\nu)} b_{k+i}^{(\nu)} + a_{k+i}^{(\nu)} b_{k-i}^{(\nu)})$ не перестанут оказывать влияния на μ старших цифр величин $(a_k^{(\nu)})^2$ и $a_k^{(\nu)} \cdot b_k^{(\nu)}$.

Для случая, рассмотренного Лемером [1], $b_k = (k-1)\,a_{k-1}$, $k = 0,1,\ldots,n+1$, следует вместо уравнения (6) взять уравнение $f\left(\frac{1}{x-h}\right) = 0$, корни которого будут $-(x_i^{-m} + mhx_i^{-m+1})$, $i = 1, 2, \ldots, n$. Аналогично изложенному выше получим те же формулы преобразования коэффициентов, однако здесь следует положить

$$r = \min(k, n-k+1), \tag{17}$$

так как $b_{n+1}^{(\nu)} = na_n \neq 0$, $b_0^{(\nu)} = b_{n+2}^{(\nu)} = \ldots = 0$, $\nu = 0, 1, 2, \ldots$

r, определяемое равенством (17), необходимо только для вычисления вспомогательных величин $b_k^{(1)}$; во всех остальных случаях r можно определять так же, как и в (4) и (9).

Пример. Вычислить корни уравнения

$$f(x) = 7 + 8x + 8x^2 + x^3$$

не менее чем с 5 верными цифрами.

Из табл. 1 видим, что коэффициенты $a_0^{(\nu)}$, $a_2^{(\nu)}$ и $a_3^{(\nu)}$, а также вспомогательные величины $b_0^{(\nu)}$, $b_2^{(\nu)}$ и $b_3^{(\nu)}$ изменяются правильно; величины $a_1^{(\nu)}$ и $b_1^{(\nu)}$ в процессе преобразования уравнений меняют знак, следовательно $x_1 = \bar{x}_2 = \rho e^{i\varphi}$. По формулам (13), (14) и (15) находим ($\nu = 4$)

$$\rho = \sqrt[2^4]{\frac{a_0^{(4)}}{a_2^{(4)}}} = \sqrt[32]{\frac{33\,232\,930\,569\,601}{33\,232\,930\,569\,600}} = 1{,}000\,000\,000\,000,$$

$$\cos\varphi = \frac{\rho}{2}\left[\frac{b_0^{(4)}}{a_0^{(4)}} - \frac{b_2^{(4)}}{a_2^{(4)}}\right] = \frac{1}{2}\left[-\frac{37\,980\,492\,079\,544}{33\,232\,930\,569\,601} + \frac{32\,232\,930\,569\,600}{4\,747\,561\,509\,941}\right] =$$

$$= -0{,}500\,000\,000\,000,$$

$$x_3 = \left(\frac{b_2^{(4)}}{a_2^{(4)}} - \frac{b_3^{(4)}}{a_3^{(4)}}\right)^{-1} = \left(-\frac{4\,747\,561\,509\,941}{33\,232\,930\,569\,600} - \frac{0}{1}\right)^{-1} = -7{,}000\,000\,000\,000,$$

$$x_1 = \bar{x}_2 = -{}^1\!/_2 + {}^1\!/_2\, i\sqrt{3}, \quad x_3 = -7.$$

Примечание. Приведенные выше рассуждения, очевидно, остаются справедливыми и для уравнения (1) с комплексными коэффициентами. Замечание Д. Лемера о том, что его метод можно применить для вычисления малых по модулю нулей целых функций, остается справедливым и для результатов данной статьи.

Поступило
16 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] D. Lehmer, Mathematical Tables and Other Aids to Computation, **1**, 377 (1945). [2] G. Pólya, Zs. Math. Phys., **63**, 1—2, 275 (1914). [3] А. Н. Крылов, Лекции о приближенных вычислениях, М.— Л., 1950.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

МАТЕМАТИКА

Н. М. ЛЕОНТОВИЧ

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

(*Представлено академиком С. Л. Соболевым 12 XII 1959*)

Рассмотрим в ограниченной с границей Γ области Q n-мерного пространства уравнение

$$L_\varepsilon u = \varepsilon^2 \Delta\Delta u + L_2 u = h \tag{1}$$

при граничных условиях

$$u|_\Gamma = 0; \tag{2}$$

$$\Delta u|_\Gamma = 0, \tag{3}$$

где L_2 — эллиптический оператор 2-го порядка

$$L_2 = -\sum_{i,j=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(a_{ij}(x)\frac{\partial}{\partial x_j}\right) + \sum_{i=1}^{n} b_i(x)\frac{\partial}{\partial x_i} + c(x), \quad x = (x_1, \ldots, x_n),$$
$$c - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial b_i}{\partial x_i} \geqslant \alpha^2 > 0. \tag{4}$$

Коэффициенты уравнения и граница области имеют N производных $h(x) \in W_2^{2N+2}$.

Приближенное решение задачи A_ε (уравнение (1) при граничных условиях (2), (3)) при малых ε ищем в виде отрезка ряда по степеням ε.

Воспользуемся методом, разработанным М. И. Вишиком и Л. А. Люстерником ([1]).

Для рассматриваемой граничной задачи необходимо, наряду с описанным ниже вторым разложением оператора L_ε, произвести такое же разложение граничных операторов (2), (3). Вблизи границы введем локальную систему координат $(\rho, \varphi_1, \ldots, \varphi_{n-1})$, где $(\varphi_1, \ldots, \varphi_{n-1})$ — координаты точки границы, ρ — расстояние по нормали. В уравнении (1) и в граничных условиях (2), (3) перейдем к переменным $t = \rho/\varepsilon$, $\varphi_1, \ldots, \varphi_{n-1}$ и разложим коэффициенты по формуле Тейлора для переменной t. Тогда

$$L_\varepsilon u \equiv \frac{1}{\varepsilon^2}[R_0 + \varepsilon R_1 + \ldots + \varepsilon^N R_N + \varepsilon^{N+1} R]u, \tag{5}$$

где

$$R_0 \equiv \frac{\partial^4}{\partial t^4} - a^0(\varphi)\frac{\partial^2}{\partial t^2}, \quad \varphi = (\varphi_1, \ldots, \varphi_{n-1}), \quad a^0(\varphi) > 0.$$

Очевидно, что среди характеристических корней уравнения $R_0 u = 0$ есть отрицательный $-\lambda(\varphi)$, т. е. вырождение задачи A_ε в задачу A_0 регулярно ([1]). R_k — дифференциальные операторы, коэффициенты которых зависят от t только степенным образом.

Граничные операторы в переменных (t, φ) запишутся так:

$$u|_\Gamma = u|_{t=0},$$

$$\Delta u|_\Gamma = \frac{1}{\varepsilon^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \varepsilon l_1 + \varepsilon^2 l_2\right) u|_{t=0},$$

где l_1 и l_2 — дифференциальные операторы 2-го порядка.

Задача A_0, т. е. уравнение

$$L_2 w = h \tag{6}$$

при граничном условии

$$w|_\Gamma = 0, \tag{7}$$

имеет единственное решение вследствие (4).

Приближенное решение $\tilde{u}_\varepsilon$ задачи A_ε строим в виде $\tilde{u}_\varepsilon = \tilde{u} + \varepsilon^2\tilde{v}$, где $\tilde{u}$ удовлетворяет (1), а $\varepsilon^2\tilde{v}$ — соответствующему однородному уравнению, т. е.

$$L_\varepsilon \tilde{u} \equiv \varepsilon^2 \Delta\Delta\, \tilde{u} + L_2 \tilde{u} = h; \tag{8}$$

$$L_\varepsilon \varepsilon^2 \tilde{v} \equiv [R_0 + \varepsilon R_1 + \ldots + \varepsilon^{N+1} R]\,\tilde{v} = 0. \tag{9}$$

Выполнение граничных условий требуем для $\tilde{u} + \varepsilon^2\tilde{v}$:

$$\tilde{u}|_\Gamma + \varepsilon^2 \tilde{v}|_{t=0} = 0; \tag{10}$$

$$\Delta\tilde{u}|_\Gamma + \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \varepsilon l_1 + \varepsilon^2 l_2\right)\tilde{v}|_{t=0} = 0. \tag{11}$$

Ищем $\tilde{u}$ и $\tilde{v}$ в виде

$$\tilde{u} = u_0 + \varepsilon u_1 + \ldots + \varepsilon^N u_N + \ldots; \quad \tilde{u}_N = u_0 + \varepsilon u_1 + \ldots + \varepsilon^N u_N; \tag{12}$$

$$\tilde{v} = v_0 + \varepsilon v_1 + \ldots + \varepsilon^N v_N + \ldots; \quad \tilde{v}_N = v_0 + \varepsilon v_1 + \ldots + \varepsilon^N v_N. \tag{13}$$

Подставляя (12) и (13) в (8) и (9) и, соответственно, (10) и (11) и собирая члены при одинаковых степенях ε, получим уравнения и граничные условия для последовательного определения u_i и v_i.

Члены при ε^0:

$$L_2 u_0 = h, \quad u_0|_\Gamma = 0.$$

u_0 определено однозначно $u_0 \equiv w$,

$$R_0 v_0 \equiv \frac{\partial^4 v_0}{\partial t^4} - a^0(\varphi)\frac{\partial^2 v_0}{\partial t^2} = 0; \tag{14^0}$$

$$\left.\frac{\partial^2 v_0}{\partial t^2}\right|_{t=0} = -\Delta u_0|_\Gamma. \tag{15^0}$$

Берем то решение этого уравнения, которое имеет характер пограничного слоя ([1]):

$$v_0 = c_0(\varphi)\, e^{-\lambda(\varphi)t}, \quad c_0(\varphi) = -\frac{\Delta u_0}{(\lambda(\varphi))^2}.$$

Члены при ε^i:

$$L_2 u_i = -\Delta\Delta u_{i-2}, \quad u_i|_\Gamma = -v_{i-2}|_{t=0}.$$

Так как $v_{i-2}|_{t=0}$ от ε не зависит, u_i также не зависит от ε,

$$R_0 v_i = -R_1 v_{i-1} - R_2 v_{i-2} - \ldots - R_i v_0; \tag{14^i}$$

$$\left.\frac{\partial^2 v_i}{\partial t^2}\right|_{t=0} = -\Delta u_i|_\Gamma - l_1 v_{i-1}|_{t=0} - l_2 v_{i-2}|_{t=0}. \tag{15^i}$$

Поскольку $-R_i v_{i-1} - R_2 v_{i-2} - \ldots - R_i v_0$ — многочлен степени $2i-1$ по t, умноженный на $e^{-\lambda(\varphi)t}$, уравнение (14^i) имеет решение вида

$$v_i = [t\, S_{2i-1}(t, \varphi) + c_i(\varphi)]\, e^{-\lambda(\varphi)t},$$

где коэффициенты многочлена S_{2i-1} находим методом подбора, $c_i(\varphi)$ — из условия удовлетворения граничному условию (15^i), v_i определена в граничной полоске вдоль Г.

Умножим теперь $\widetilde{v}_N$ на сглаживающую функцию $\psi(t)$, имеющую производные всех порядков, равную 1 в некоторой полоске вдоль Г и 0 вне некоторой другой, более широкой полоски. Получим $\widetilde{v}_N$, определенную во всей области.

Из способа построения функций $\widetilde{u}_N$ и $\widetilde{v}_N$ следует, что $\widetilde{u}_N + \varepsilon^2 \widetilde{v}_N$ удовлетворяет следующему уравнению и граничным условиям:

$$L_\varepsilon(\widetilde{u}_N + \varepsilon^2 \widetilde{v}_N) = h + \varepsilon^{N+1} G_1; \tag{16}$$

$$(\widetilde{u}_N + \varepsilon^2 \widetilde{v}_N)|_\Gamma = \varepsilon^{N+1} g_1; \tag{17}$$

$$\Delta(\widetilde{u}_N + \varepsilon^2 \widetilde{v}_N)|_\Gamma = \varepsilon^{N+1} g_2, \tag{18}$$

где функции G_1, g_1, g_2 имеют порядок $O(1)$ по ε.

Пусть α — функция порядка ε^{N+1}, удовлетворяющая (17) и (18). Тогда функция z

$$z = u_\varepsilon - (\widetilde{u}_N + \varepsilon^2 v_N - \alpha)$$

удовлетворяет уравнению

$$L_\varepsilon z = \varepsilon^{N+1} G; \quad G = O(1) \tag{19}$$

и однородным граничным условиям (2), (3).

Рассмотрим квадратичную форму:

$$(L_\varepsilon z, z) = \varepsilon^2 (\Delta\Delta z, z) + (L_2 z, z) =$$

$$= \varepsilon^2 \iint_Q \left[\sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 z}{\partial x_i^2} \right]^2 d\Omega + \iint_Q \sum_{i,j=1}^n a_{ij} \frac{\partial z}{\partial x_i} \frac{\partial z}{\partial x_j} d\Omega + \iint_Q \left[c - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\partial b_i}{\partial x_i} \right] z^2 d\Omega. \tag{20}$$

Интегралы по границе области Г равны 0, так как z удовлетворяет однородным граничным условиям (2), (3).

Из последнего равенства (20) получаем:

$$\varepsilon^2 \iint_Q \sum_{i,j=1}^n \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x_i \partial x_j} \right)^2 d\Omega + \iint_Q \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial z}{\partial x_i} \right)^2 d\Omega + \iint_Q z^2 d\Omega \leqslant$$

$$\leqslant M |(\varepsilon^{N+1} G, z)| \leqslant M \varepsilon^{N+1} \left\{ \iint_Q G^2 d\Omega \right\}^{1/2} \left\{ \iint_Q z^2 d\Omega \right\}^{1/2}.$$

При выводе этого неравенства использованы эллиптичность оператора L_2, неравенство (4) и неравенство

$$\iint_Q \sum_{i,j=1}^n \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x_i \partial x_j} \right)^2 d\Omega \leqslant C_1 \iint_Q \left(\sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 z}{\partial x_i^2} \right)^2 d\Omega$$

(см. [2], гл. II).

Таким образом получаем оценки в $\mathcal{L}^2$ для z, ее первых и вторых производных:

$$\left\{ \iint_Q z^2 d\Omega \right\}^{1/2} \leqslant C \varepsilon^{N+1}; \tag{21}$$

$$\left\{ \iint_Q \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial z}{\partial x_i} \right)^2 d\Omega \right\}^{1/2} \leqslant C \varepsilon^{N+1}; \tag{22}$$

$$\left\{\iiint\limits_Q \sum_{i,j=1}^{n} \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x_i \partial x_j}\right) d\Omega\right\}^{1/2} \leqslant C\varepsilon^N. \tag{23}$$

Оценку третьих и четвертых производных получим из леммы 1, (2) гл. II:

$$\sum_{s=0}^{4} \iiint\limits_Q \left(\sum_{\alpha_1,\ldots,\alpha_j} \frac{\partial^s z}{\partial x_{\alpha_1},\ldots,\partial x_{\alpha_j}} \right)^2 d\Omega \leqslant C' \left[\iiint\limits_Q z^2\, d\Omega + \iiint\limits_Q (\Delta z)^2\, d\Omega + \right.$$

$$\left. + \iiint\limits_Q (\Delta\Delta z)^2\, d\Omega + \iiint\limits_Q \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial z}{\partial x_i}\right)^2 d\Omega + \iiint\limits_Q \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial \Delta z}{\partial x_i} \right)^2 d\Omega \right]. \tag{24}$$

Так как

$$\varepsilon^2 \Delta\Delta z = -L_2 z + \varepsilon^{N+1} G, \tag{25}$$

$$\varepsilon^2 \iiint\limits_Q (\Delta\Delta z)^2\, d\Omega \leqslant C \iiint\limits_Q (L_2,\ z)^2\, d\Omega + \varepsilon^{2N+2} \iiint\limits_Q G^2\, d\Omega,$$

$$\iiint\limits_Q (\Delta\Delta z)^2\, d\Omega \leqslant C\varepsilon^{2N-2}.$$

Оценку для последнего интеграла в (24) получим, умножая (25) на Δz и принимая во внимание, что $\Delta z\,|_\Gamma = 0$,

$$\iiint\limits_Q \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial}{\partial z}(\Delta z)\right)^2 d\Omega \leqslant C\varepsilon^{2N-2}.$$

Из (24) получаем оценки

$$\left\{\iiint\limits_Q \sum_{i,j,k=1}^{n} \left(\frac{\partial^3 z}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k}\right)^2 d\Omega\right\}^{1/2} \leqslant C\varepsilon^{N-1}; \tag{26}$$

$$\left\{\iiint\limits_Q \sum_{i,j,k,l=1}^{n} \left(\frac{\partial^4 z}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k \partial x_l}\right)^2 d\Omega\right\}^{1/2} \leqslant C\varepsilon^{N-1}. \tag{27}$$

Замечание. Для уравнения

$$L_\varepsilon u = \varepsilon^2 \Delta\Delta u + L_2 u = h,$$

где

$$L_2 u = -\Delta u + \sum_{i=1}^{n} b_i(x_1, \ldots, x_n) \frac{\partial u}{\partial x_i} + c(x_1, \ldots, x_n)\, u$$

при граничных условиях

$$\left.\frac{\partial u}{\partial n}\right|_\Gamma = 0, \quad \left.\frac{\partial}{\partial n}(\Delta u)\right|_\Gamma = 0$$

имеет место аналогичное представление решения $u = \tilde{u} + \varepsilon^3 \tilde{v}$, где

$$\tilde{u} = u_0 + \varepsilon u_1 + \ldots + \varepsilon^N u_N + \ldots,$$

$$\tilde{v} = v_0 + \varepsilon v_1 + \ldots + \varepsilon^N v_N + \ldots$$

Для невязки z и ее производных получим те же оценки (21), (22), (23), (26), (27).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. И. Вишик, Л. А. Люстерник, УМН, 12, в. 5 (77) (1957). [2] О. А. Ладыженская, Смешанная задача для гиперболического уравнения, М., 1953, гл. II, § 3.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

МАТЕМАТИК

В. В. НЕМЫЦКИЙ

ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ РАЗЫСКАНИЯ ВСЕХ РЕШЕНИЙ НЕЛИНЕЙНЫХ ОПЕРАТОРНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 1 XII 1959)

В настоящее время имеется существенная разница между методами приближенного решения нелинейных уравнений в конечномерных пространствах и нелинейных операторных уравнений. В конечномерных пространствах, например для алгебраических уравнений с одним неизвестным существуют хорошо разработанные методы разыскания в с е х решений данного уравнения, а для операторных уравнений все известные до сих пор приближенные методы работают лишь в предположении единственности решения.

В настоящей работе имеется в виду частично восполнить этот пробел, изложить идею метода разыскания всех решений для операторных уравнений вида

$$y = F(y)$$

где $F(y)$ — некоторый вполне непрерывный оператор, действующий из банахова пространства B в то же пространство. Пусть D_F^0 — выпуклый компакт пространства B, отображающийся в компакт $D_{F_1} \subset D_F^0$ посредством оператора F. Так как абстрактная функция $F(y)$ равномерно непрерывна на D_F^0, то по каждому $\gamma > 0$ можно найти такое $\varepsilon(\gamma) \leqslant \gamma$, что из условия $\rho(y_1, y_2) \leqslant \varepsilon(\gamma)$ вытекает, что $\rho(F(y_1), F(y_2)) \leqslant \gamma$.

Пусть теперь $N_{\varepsilon(\gamma)}$ — конечная $\varepsilon(\gamma)$-сеть на D_F^0; тогда эта сеть посредством оператора F перейдет в γ-сеть на $D_F^{(1)}$. Пусть x_0 — неподвижная точка, т. е. $x_0 = F(x_0)$. Обозначим через Λ_γ $\varepsilon(\gamma)$-звезду около точки x_0, т. е. множество тех точек $N_{\varepsilon(\gamma)}$, сети которых отстоят от x_0 на расстояние, меньшее или равное $\varepsilon(\gamma)$. Пусть $\widetilde{\Lambda}_\gamma = F(\Lambda_\gamma)$; пусть y_0 принадлежит $\Lambda_{\varepsilon(\gamma)}$ и $\widetilde{y}_0$ — ее образ: $\widetilde{y}_0 = F(y_0)$.

y_0 и $\widetilde{y}_0$ — точки D_F^0, оценим их расстояние. Имеем:

$$\rho(\widetilde{y}_0, y_0) \leqslant \rho(\widetilde{y}_0, x_0) + \rho(x_0, y_0) \leqslant \gamma + \varepsilon(\gamma) \leqslant 2\gamma.$$

Пусть построены $\varepsilon(1), \varepsilon\left(\frac{1}{2}\right), \ldots, \varepsilon\left(\frac{1}{2^n}\right) = \varepsilon_n, \ldots$ сети в D_F^0. Если существует неподвижная точка x_0, то можно найти точку y_{x_0} $\varepsilon(\gamma)$-сети в D такую, что $\rho(y_{x_0}, F(y_{x_0})) \leqslant 2\gamma$. Следовательно, каждой неподвижной точке x_0 можно поставить в соответствие последовательность точек $\{y_{x_0}^{(n)}\}$ такую, что $y_{x_0}^{(n)}$ принадлежит $\varepsilon\left(\frac{1}{2^n}\right)$-сети в D_F^0 и, кроме того,

$$\rho(y_{x_0}^{(n)}, F(y_{x_0}^{(n)})) \leqslant \frac{1}{2^{n-1}}.$$

Пусть задано операторное уравнение $y = F(y)$, про которое заранее неизвестно, сколько существует неподвижных точек $F(y)$ и где они расположены. Находим $\varepsilon\left(\frac{1}{2^n}\right)$-конечную сеть в D_F^0 и соответствующую ей

-сеть в D_F', пусть это будут N_n и $\widetilde{N}_n$,

$$\widetilde{N}_n = F(N_n).$$

Рассматриваем пары

$$\widetilde{y}_1^{(n)} = F(y_1^{(n)}), \ldots, \widetilde{y}_s^{(n)} = F(y_s^{(n)}),$$

где $y_i^{(n)}$ — вершины сети N_n, и отбираем те пары, для которых

$$\rho(y_i^{(n)}, \widetilde{y}_i^{(n)}) \leqslant \frac{1}{2^{n-1}};$$

если таких пар нет, то неподвижные точки отсутствуют.

Располагаем отмеченные на каждом шаге (при каждом n) пары в цепочки по следующему правилу. Пусть на n-м шаге найдены пары

$$\Delta_1^{(n)}, \ldots, \Delta_{s_n}^{(n)},$$

на $(n+1)$-м шаге пары

$$\Delta_1^{(n+1)}, \ldots, \Delta_{s_{n+1}}^{(n+1)}.$$

Тогда паре $\Delta_k^{(n)}$ будем считать соответствующей пару, для которой

1) $\rho(y_k^{(n)}, y_j^{(n+1)}) \leqslant 2\varepsilon_n$,

2) $\rho(\widetilde{y}_k^{(n)}, y_j^{(n+1)}) \leqslant \frac{1}{2^{n-1}}$;

при наличии неподвижной точки такие пары наверняка найдутся (см. рис. 1).

На каждом шаге мы должны вычислить конечное число значений функции $F(y)$ и провести конечное число сравнений; поскольку при проверке, существуют ли соответствующие пары в n-м и $(n+1)$-м шаге, мы имеем дело с неравенствами, то вычисление значений $F(y)$ тоже можно вести приближенно.

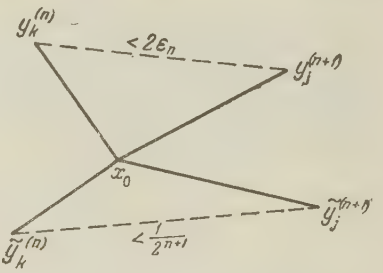


Рис. 1

Итак, для каждой неподвижной точки мы найдем последовательность пар, и разным неподвижным точкам соответствуют, как легко видеть, различные последовательности соответствующих пар. Сделаем такое замечание. Назовем 2γ-звездой какой-либо сети совокупность вершин этой сети, попарные расстояния которых не более 2γ. Если имеется неподвижная точка, то все вершины такой звезды будут одновременно входить в отмеченные пары, и для дальнейшего исследования достаточно ограничиться рассмотрением одной из этих пар. Кроме того, после того как обнаружены «соответствующие пары» на $(n-1)$-м и n-м шагах, строить сеть и вычислять значения $F(y)$ следует лишь в тех вершинах $\varepsilon\left(\frac{1}{2^{n+1}}\right)$-сети, которые отстоят от вершин $\varepsilon\left(\frac{1}{2n}\right)$-сети, входящих в соответствующие пары, не более чем на $\frac{1}{2^{n-1}}$. Даже если число решений в исследуемой области бесконечно, процесс на каждом конечном шаге требует лишь конечного числа операций и может рассматриваться как процесс отделения корней.

Естественно, что следует заняться подсчетами числа необходимых операций и наиболее экономными методами построения сетей; эти вопросы будут освещены в следующей работе.

Поступило
23 XI 1959

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

МАТЕМАТИК

К. Д. САКАЛЮК

ОБОБЩЕННОЕ ИНТЕГРАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ АБЕЛЯ

(*Представлено академиком В. И. Смирновым 4 XII 1959*)

В настоящей заметке решается в замкнутой форме уравнение

$$c(x)\int_a^x \frac{\varphi(t)\,dt}{(x-t)^\alpha} + d(x)\int_x^b \frac{\varphi(t)\,dt}{(t-x)^\alpha} = f(x), \quad 0<\alpha<1. \tag{1}$$

Заданные на отрезке $[a, b]$ функции $c(x)$, $d(x)$ будем считать не об
ращающимися одновременно в нуль и имеющими производные, удовлетво
ряющие условию Гельдера. Неизвестную функцию $\varphi(x)$ будем искат
в классе функции

$$\varphi(x) = \frac{\varphi^*(x)}{(x-a)^{1-\alpha-\varepsilon_1}(b-x)^{1-\alpha-\varepsilon_2}}, \tag{1'}$$

где $\varepsilon_1 > 0$, $\varepsilon_2 > 0$, $\varphi^*(x)$ удовлетворяет условию Гельдера на $[a, b]$. Усло
вия, налагаемые на $f(x)$, будут указаны дальше. Все величины, входя
щие в уравнение, считаем вещественными.

Мы покажем, что решение уравнения (1) при помощи краевой зада
чи Римана для аналитических функций ([1]) сводится к решению интеграль
ного уравнения Абеля *

$$\int_a^x \frac{\varphi(t)\,dt}{(x-t)^\alpha} = g(x), \quad 0<\alpha<1. \tag{2}$$

Решение последнего дается ([2,3]) в предложении существования не
прерывной и ограниченной в окрестности $x = a$ производной $g'(x)$. На
будет интересовать решение уравнения (2) при других условиях в отно
шении поведения $g(x)$ в окрестности $x = a$. Приведем, не останавливаясь
на обосновании, необходимые формулы.

Если $g(x)$ принадлежит классу функций $g(x) = g^*(x)/(x-a)^\gamma$, где
$\gamma < \alpha$, а $g^*(x)$ имеет производную, удовлетворяющую условию Гельдера
(достаточное условие), то решение уравнения (2) принадлежит классу
$\varphi(x) = \varphi^*(x)/(x-a)^\beta$, где $\beta = \gamma + 1 - \alpha$, а $\varphi^*(x)$ удовлетворяет условию
Гельдера с тем же показателем, что и $g^*(x)$. В таком случае решени
уравнения (2) дается формулой

$$\varphi(x) = \frac{\sin\alpha\pi}{\pi(x-a)}\left[\alpha\int_a^x \frac{g(t)\,dt}{(x-t)^{1-\alpha}} + \int_a^x \frac{(t-a)\,g'(t)}{(x-t)^{1-\alpha}}\,dt\right]. \tag{3}$$

Для сведения уравнения (1) к краевой задаче Римана используем
идею Карлемана ([4]) продолжения в комплексную плоскость.

---

* Некоторые авторы называют это уравнение обобщенным, в отличие от уравне
ния Абеля с ядром $1/\sqrt{x-t}$.

Пусть z — произвольная точка комплексной плоскости. Вводим функцию

$$\Phi(z) = [(z-a)(b-z)]^{1/2\alpha - 1/2} \int_a^b \frac{\varphi(t)\,dt}{(t-z)^\alpha}. \tag{4}$$

Под $[(z-a)(b-z)]^{1/2\alpha-1/2}(t-z)^{-\alpha}$ понимаем некоторую ветвь этой функции в плоскости, разрезанной вдоль отрезка $a \leqslant x \leqslant b$.

Легко видеть, что $\Phi(z)$ будет аналитической во всей комплексной плоскости с разрезом $[a, b]$. Отметим, что при больших $|z|$ и при z, достаточно близких к a и b, будем иметь соответственно порядки

$$\Phi(z) = O\left(\frac{1}{|z|}\right); \tag{5a}$$

$$\Phi(z) = O\left(\frac{1}{|z-a|^{1/2-1/2\alpha}}\right); \tag{5b}$$

$$\Phi(z) = O\left(\frac{1}{|z-b|^{1/2+1/2\alpha}}\right). \tag{5c}$$

Обозначим через $\Phi^+(x)$ и $\Phi^-(x)$ предельные значения $\Phi(z)$, когда z стремится к некоторой точке $x \in (a, b)$ соответственно сверху и снизу этого интервала. Запишем $\Phi(z)$ в виде

$$\Phi(z) = [(z-a)(b-z)]^{1/2\alpha-1/2}\left[\int_a^x \frac{\varphi(t)\,dt}{(t-z)^\alpha} + \int_x^b \frac{\varphi(t)\,dt}{(t-z)^\alpha}\right]. \tag{6}$$

Нашей ближайшей задачей является определение предельных значений $\Phi^\pm(x)$ через значения в точке x интегралов правой части (6).

На верхнем берегу разреза в окрестности точки x припишем числам $t-a$ и $b-z$ аргумент 0; числу $t-z$ при $t > x$ (из второго интеграла) аргумент 0 а при $t < x$ (из первого интеграла) аргумент $-\pi$. Тогда будем иметь

$$\Phi^+(x) = [(x-a)(b-x)]^{1/2\alpha-1/2}\left[e^{\alpha\pi i}\int_a^x \frac{\varphi(t)\,dt}{(x-t)^\alpha} + \int_x^b \frac{\varphi(t)\,dt}{(t-x)^\alpha}\right]. \tag{7}$$

Аналогично:

$$\Phi^-(x) = -[(x-a)(b-x)]^{1/2\alpha-1/2}\left[\int_a^x \frac{\varphi(t)\,dt}{(x-t)^\alpha} + e^{\alpha\pi i}\int_x^b \frac{\varphi(t)\,dt}{(t-x)^\alpha}\right]. \tag{8}$$

Для функции, представимой интегралом (4), формулы (7) и (8) являются аналогами известных формул Сохоцкого ([1], стр. 35) для интегралов типа Коши.

Из (7) и (8) находим

$$\int_a^x \frac{\varphi(t)\,dt}{(x-t)^\alpha} = \frac{e^{\alpha\pi i}\Phi^+(x) + \Phi^-(x)}{e^{2\alpha\pi i}-1}[(x-a)(b-x)]^{1/2-1/2\alpha}; \tag{9}$$

$$\int_x^b \frac{\varphi(t)\,dt}{(t-x)^\alpha} = -\frac{\Phi^+(x) + e^{\alpha\pi i}\Phi^-(x)}{e^{2\alpha\pi i}-1}[(x-a)(b-x)]^{1/2-1/2\alpha}. \tag{10}$$

Подставляя (9) и (10) в уравнение (1), получаем соотношение

$$\Phi^+(x) = \frac{e^{\alpha\pi i}d(x) - c(x)}{e^{\alpha\pi i}c(x) - d(x)}\Phi^-(x) + \frac{(e^{2\alpha\pi i}-1)f(x)}{[(x-a)(b-x)]^{1/2-1/2\alpha}[e^{\alpha\pi i}c(x) - d(x)]}. \tag{11}$$

Это есть краевое условие задачи Римана ([1]).

Для доказательства равносильности интегрального уравнения (1) краевой задачи (11) нам понадобится следующая лемма.

Лемма. *Если предельные значения функции* $\Phi(z)$, *аналитической плоскости, разрезанной вдоль* $[a, b]$ *и удовлетворяющей условиям* (5 *связаны с функцией* $\varphi(x)$ *равенством* (9), *то* $\Phi(z)$ *связана с* $\varphi(x)$ *форму лой* (4).

Очевидно, что функции $\Phi(z)$ и $\varphi(x)$, связанные равенством (4), удов летворяют равенству (9). Допустим теперь, что существует еще некото рая функция $\Phi_1(z)$, отличная от (4), удовлетворяющая также равенств (9). Пусть $\Phi_2(z) = \Phi(z) - \Phi_1(z)$. Последняя удовлетворяет однородном краевому условию

$$\frac{e^{\alpha\pi i}\Phi_2^+(x) + \Phi_2^-(x)}{e^{2\alpha\pi i} - 1}\,[(x-a)(b-x)]^{1/2-1/2\alpha} = 0$$

или

$$\Phi_2^+(x) = -e^{-\alpha\pi i}\Phi_2^-(x).$$

Эта краевая задача не имеет нетривиальных решений, удовлетворя ющих всем условиям (5). В самом деле, единственное ее решение, удо летворяющее условию (5а), есть

$$\frac{c}{(z-a)^{1/2-1/2\alpha}(z-b)^{1/2+1/2\alpha}}.$$

Условие (5с), очевидно, нарушено, и поэтому $\Phi_2(z) \equiv 0$, т. е. $\Phi_1(z) \equiv \Phi(z)$. Лемма доказана.

Если $\varphi(x)$ — решение уравнения (1), удовлетворяющее условию (1 то функция $\Phi(z)$, определенная формулой (4) и удовлетворяющая условия (5), как это следует из вывода, должна быть решением краевой задачи (11 Обратно, пусть $\Phi(z)$— решение краевой задачи (11), удовлетворяющее у ловиям (5). Определяем $\varphi(z)$ из уравнения Абеля (9) (или (10)). Последне как известно, безусловно и однозначно разрешимо. По лемме $\Phi(z)$ и $\varphi($ связаны равенством (4), и поэтому имеет место и (10). Умножая (9) и (1 соответственно на $c(x)$ и $d(x)$ и учитывая краевое условие (11), находим, чт $\varphi(x)$ является решением уравнения (1).

Установим связь между удовлетворяющими условиям (5) классами р шений однородной краевой задачи (11) и соответствующими классами реш ний однородного уравнения (1). Как известно ([1], стр. 427), в отношении п ведения решения на конце (a или b) решения задачи (11) делятся на дв класса*: 1) конечные и 2) обращающиеся в бесконечность интегрируемо порядка. Легко установить, что им соответствуют решения уравнения (1 имеющие на рассматриваемом конце, соответственно, порядок больший ил меньший чем $^1/_2 - {}^1/_2\ \alpha$. Таким образом, неограниченным решениям зад чи (11) всегда соответствуют неограниченные решения уравнения (1), огр ниченным же решениям краевой задачи могут соответствовать как огран ченные, так и неограниченные решения уравнения. Число решений задач (11) и число решений уравнения (1) в соответственных классах совпадают.

Однородное уравнение (1) с постоянными коэффициентами $c(x)$, $d(x)$ имеет нетривиальных решений, так как однородная краевая задача (11 как легко можно показать, в этом случае имеет только нулевое решение.

Рассмотрим неоднородное уравнение (1). В отличие от уравнения Аб ля, где допустима правая часть вида $g(x) = \frac{g^*(x)}{(x-a)^\gamma}$, $\gamma < \alpha$, для уравнения (1 в силу требований, необходимых для разрешимости краевой задачи (1 в классе функций, удовлетворяющих условиям (5), свободный член нужн брать из более узкого класса (не имеющих особенности на концах).

---

* Легко видеть, что концы не являются особенными.

Укажем некоторые достаточные условия, которые можно наложить на $f(x)$.

Пусть $X(z)$ есть каноническая функция краевой задачи (11), имеющая в точках a и b соответственно порядки p_1 и p_2, $p_1 \leqslant 1/2 - 1/2\alpha$ $p_2 \leqslant 1/2 - 1/2\alpha$. Возьмем $f(x) = (x-a)^{n_1}(b-x)^{n_2} f^*(x)$, где $f^*(x)$ имеет производную, удовлетворяющую условию Гельдера на $[a, b]$, а $n_1 > 1/2 - 1/2\alpha - p_1$ и $n_2 > 1/2 - 1/2\alpha - p_2$, В таком случае правая часть уравнения (9) позволяет получить решение $\varphi(x)$ по формуле (3), и оно будет принадлежать классу (1′).

Отметим один частный случай. При $c = d = 1$ уравнение (1) принимает вид

$$\int_a^b \frac{\varphi(t)\,dt}{|x-t|^\alpha} = f(x), \quad 0 < \alpha < 1. \tag{12}$$

Соответствующая краевая задача (11) есть задача о скачке

$$\Phi^+(x) - \Phi^-(x) = \frac{e^{\alpha\pi i} + 1}{[(x-a)(b-x)]^{1/2-1/2\alpha}} f(x).$$

Она имеет единственное решение

$$\Phi(z) = \frac{e^{\alpha\pi i} + 1}{2\pi i} \int_a^b \frac{f(t)\,dt}{[(t-a)(b-t)]^{1/2-1/2\alpha}(t-z)}.$$

Условия (5) выполняются в силу свойств интеграла типа Коши на концах (5).

Решение уравнения (12) получается из уравнения

$$\int_a^b \frac{\varphi(t)\,dt}{(x-t)^\alpha} =$$

$$= \frac{1}{2} f(x) - \frac{1}{2\pi} \operatorname{ctg}\frac{\alpha\pi}{2} [(x-a)(b-x)]^{1/2-1/2\alpha} \int_a^b \frac{f(t)}{[(t-a)(b-t)]^{1/2-1/2\alpha}} \frac{dt}{t-x}.$$

для чего достаточно взять $f(x) = (x-a)^{n_1}(b-x)^{n_2} f^*(x)$, где $f^*(x)$ та же, что и выше, а n_1 и n_2 больше $1/2 - 1/2\alpha$.

В заключение выражаю глубокую благодарность проф. Ф. Д. Гахову за руководство работой.

Ростовский-на-Дону
государственный университет

Кишиневский государственный
педагогический институт

Поступило
1 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ф. Д. Гахов, Краевые задачи, 1958. [2] В. И. Смирнов, Курс высшей математики, 2, 1952; 4, 1951. [3] И. И. Привалов, Интегральные уравнения, 1935. [4] T. Carleman, Ark. f. Math., 16, № 26 (1922). [5] Н. И. Мусхелишвили, Сингулярные интегральные уравнения, 1946.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

МАТЕМАТИКА

Я. Г. СИНАЙ

ГЕОДЕЗИЧЕСКИЕ ПОТОКИ НА МНОГООБРАЗИЯХ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ПОСТОЯННОЙ КРИВИЗНЫ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 8 XII 1959)

Конструкция многообразия отрицательной постоянной кривизны как фундаментальной области R некоторой дискретной подгруппы группы движений плоскости Лобачевского и геодезического потока на нем подробно описана в ([1],[2]). Предлагаемый ниже метод позволяет для широкого класса таких потоков полностью описать спектральный тип соответствующей динамической системы, установить наличие в ней перемешивания всех степеней ([5]). Основой этого метода является понятие динамической системы Колмогорова (см. § 1).

§ 1. Динамические системы Колмогорова и их свойства.

Определение. Действующий в пространстве Лебега M с мерой μ измеримый поток $\{S^t\}$ называется потоком Колмогорова, если существует измеримое разбиение ζ^0 пространства M, удовлетворяющее следующим трем условиям:

1. $\zeta^t = S^t\zeta^0 > \zeta^{t_1}$ при $t > t_1$ *.

2. $\prod_{t=-\infty}^{\infty} \zeta^t = \varepsilon$ (ε — разбиение по mod 0 на отдельные точки).

3. $\bigcap_{t=-\infty}^{\infty} \zeta^t = \nu$ (ν — σ-алгебра, в которую входят подмножества, имеющие меру 0 или 1).

Многие из известных свойств потоков Колмогорова собраны в работе ([10]). Здесь мы их только перечислим.

I. Группа унитарных операторов $\{U_t\}$, соответствующая потоку Колмогорова, имеет в ортогональном дополнении к подпространству постоянных счетнократный лебеговский спектр.

II. Потоки Колмогорова имеют положительную энтропию.

III. Потоки Колмогорова обладают перемешиванием всех степеней.

§ 2. Двумерный случай. Пусть поверхность отрицательной постоянной кривизны реализована как фундаментальная область R некоторой дискретной подгруппы Γ группы всех дробно-линейных преобразований комплексной плоскости $z = x_1 + ix_2$, переводящих единичный круг в себя. Нас будет интересовать только случай, когда R имеет конечную площадь. Тогда, как следует из теоремы Зигеля ([11]), существует геодезически выпуклая фундаментальная область в виде многоугольника с конечным числом сторон, некоторые из которых могут быть, правда, бесконечной длины**. За счет выбора кривизны можно всегда добиться, чтобы объем пространства линейных элементов равнялся единице.

Теорема 1. *Геодезические потоки на двумерных многообразиях отрицательной постоянной кривизны и конечной площади являются потоками Колмогорова.*

* По поводу неравенств между разбиениями см. ([12]).

** Площади, длины и другие метрические величины относятся к неэвклидовой метрике.

Доказательство этой теоремы распадается на ряд лемм. Ниже через M означено пространство линейных элементов поверхности R.

Лемма 1. *Существует измеримое разбиение ζ пространства M такое, что*:

а) *почти каждый элемент C разбиения ζ задается четырехугольником, которого двумя боковыми сторонами служат отрезки параллельных одинаково направленных прямых, а пара других сторон образована отрезками ортогональных к ним параллельных орициклов и состоит из линейных элементов, носители которых лежат внутри этого четырехугольника, а направления параллельны боковым сторонам (т. е. определяемая данным линейным элементом направленная геодезическая оканчивается в той же бесконечно удаленной точке, где и боковые стороны)*;

б) *максимальная длина стороны такого четырехугольника не превосходит почти всюду заданной постоянной A*;

в) *найдется постоянная $B>0$ такая, что мера множества G_x тех элементов разбиения ζ, у которых максимальная длина стороны не превосходит x, удовлетворяет неравенству*

$$\mu(G_x) < Bx^{1/4};$$

г) *существует измеримое разбиение $\tilde{\zeta}$ такое, что почти все его элементы образованы линейными элементами поверхности R, носители которых лежат на дугах орициклов конечной длины, а направления ортогональны к таким дугам и направлены к бесконечно удаленной точке орицикла*); *для некоторого $\Delta>0$*

$$\tilde{\zeta} \geqslant \prod_{-\Delta<\tau\leqslant 0} S^{\tau}\zeta;$$

мера множества $\tilde{G}_x$ тех элементов разбиения $\tilde{\zeta}$, которым соответствуют дуги орицикла длины, меньшей x, удовлетворяют неравенству

$$\mu\{G_x\} < C_1 x^{1/4},$$

где C_x — некоторая положительная постоянная.

Разбиение ζ, о котором говорится в лемме 1, может быть построено многими способами. Один из них, вкратце, состоит в следующем. Возьмем некоторую точку θ на единичном круге и проведем через нее параллельные орициклы, проходящие через вершины фундаментальной области или касающиеся ее сторон. При этом между первым и последним орициклами будут лежать четырехугольники, у которых одна пара сторон состоит из дуг параллельных орициклов. Добавив, если понадобится, еще конечное число орициклов, можно добиться, чтобы во все такие четырехугольники можно было вписать четырехугольники вида, требуемого условием а) леммы. При этом останутся треугольники, у которых одна сторона совпадает с границей фундаментальной области. Проделаем такое построение для всех значений θ. Тогда, пристроив к каждой конечной стороне области R конгруентную ей область, получим для фиксированного θ такие же треугольники, как и выше, но приложенные к R с другой стороны. Построение в них четырехугольников требуемого вида осуществляется при помощи продолжения дуг орициклов с каждой стороны до пересечения со стороной треугольника с другой стороны. Разбиение оставшейся неограниченной части R и последующее образование нужных четырехугольников происходит аналогично при помощи счетного числа равноотстоящих параллельных орициклов.

В итоге получаем разбиение пространства M, удовлетворяющее а). Невидно, что всегда можно добиться соблюдения условия б). Условие в) требует, чтобы четырехугольников с малыми сторонами было не слишком много. Последние лежат только внутри углов, оканчивающихся в параболических вершинах, вдоль границы R и при исключительных значениях θ достаточно малой меры. Оценка их общего количества проводится при помощи простых геометрических соображений.

Рассмотрим разбиение ζ', которое получается из ζ, если каждый ч тырехугольник, задающий элемент разбиения ζ, разбить при помощи д орициклов, параллельных основанию. Положим при $A_1 < \Delta/2$

$$\zeta' = \prod_{-\Delta \leqslant \tau < 0} S^\tau \zeta'.$$

При помощи тех же соображений, которые использовались при провер условия в), проверяется условие г).

Л е м м а 2. *Пусть разбиение ζ удовлетворяет условиям* а) — г) *леммы*

Положим $\zeta^0 = \prod_{\tau < 0} S^\tau \zeta$. *Тогда почти каждый элемент разбиения* ζ^0 *образ ван линейными элементами поверхности R, носители которых лежат на д гах орициклов длины, не превосходящей A, а направления ортогональн к такой дуге. Множество элементов разбиения* ζ^0, *состоящих из одной точк имеет меру нуль.*

Отметим основные моменты доказательства леммы 2. Тот факт, что д линейных элемента, принадлежащих одному элементу C разбиения ζ имеющих носители, лежащие на дугах разных орициклов, параллельны основанию, для почти всех C лежат в разных элементах разбиения ζ^0, оч виден. Далее, четырехугольник, соответствующий элементу C разбиения превращается под действием преобразования S^t, $t<0$, в четырехугольни такого же вида, но вытянутый в одном направлении в e^t раз*. В силу свойст в) и г) разбиения ζ множество H_n тех элементов разбиения ζ', которые д лятся за время от $-n\Delta$ до $-(n+1)\Delta$, удовлетворяет неравенству:

$$\mu(H_n) < De^{-n/10},$$

где D — некоторая положительная постоянная. На основании леммы Б реля — Кантелли почти каждый элемент разбиения ζ' принадлежит толь конечному числу множеств H_n.

Л е м м а 3. *Если разбиение* ζ^0, *элементы которого образованы из лине ных элементов поверхности R с носителями на дуге орицикла длины, не пр восходящей некоторой постоянной A, и направлениями, ортогональным к ней, удовлетворяет условию*

$$\zeta^t = S^t \zeta^0 \geqslant \zeta^0 \quad при\ t > 0,$$

то оно является разбиением Колмогорова.

(Разбиением Колмогорова называется разбиение, удовлетворяющее у ловиям 1—3 определения § 1.)

Доказательства требует, очевидно, только проверка условия 3, которо мы сформулируем в следующем виде: для любого множества N положител ной меры

$$\lim_{t \to -\infty} \mu_{S^t C}(N) = \mu(N) \ **$$

по мере. В таком виде условие 3 является простым следствием эргодичност потока орициклов, установленной Хедлундом и Хопфом (1).

Теорема 1 из лемм 1, 2, 3 непосредственно следует, поскольку ра биение ζ^0 леммы 2 удовлетворяет условиям леммы 3.

§ 3. *n*-М е р н ы й с л у ч а й. Переход к многообразиям высше числа измерений не вызывает трудностей, если, следуя Хопфу, расшири геодезический поток в пространстве линейных элементов до геодезическ го потока в пространстве n-эдров. Ограничимся случаем, когда фундаме тальная область R соответствующей подгруппы Γ ограничена конечны числом $(n-1)$-мерных граней. Проводя через R всевозможные двумерны плоскости, определяемые n-эдрами, мы сможем в каждой из них продела

* Мы предполагаем для простоты, что движение происходит с единичной скорост В дальнейшем (§ 4) мы от этого предположения откажемся.

** Через $\mu_C(N)$ (соответственно $\mu_{S^t C}(N)$) обозначена условная мера множества при условии C (соответственно $S^t C$).

построения, аналогичные § 2. Поскольку теорема об эргодичности потока орициклов сохраняет силу, то получаем следующую теорему:

Теорема 2. *Геодезические потоки в пространстве n-эдров n-мерных многообразий отрицательной постоянной кривизны* и конечной площади, представимых в виде фундаментальной области с конечным числом граней некоторой подгруппы* Γ, *являются потоками Колмогорова.*

§ 4. Энтропия геодезических потоков. Рассмотрим на компактном n-мерном многообразии постоянной отрицательной кривизны $-k$ ($k>0$), имеющем объем V, движение линейных элементов по геодезическим со скоростью w. Пользуясь определениями и результатами работ ([6-9]), вычислим энтропию соответствующего потока $\{S^t\}$.

Теорема 3. *Энтропия потока* $\{S^t\}$ *равна*

$$h(\{S^t\}) = h(S^1) = \frac{w\sqrt[n]{k}}{\sqrt[n]{V\omega_{n-1}}} \log e,$$

где ω_{n-1} — *площадь* $(n-1)$*-мерной единичной сферы и* log *берется по* 2.

Доказательство. Пусть θ — точка на единичной сфере. Произведем при всех θ разбиение области R на куски сферических поверхностей n-мерных сфер, касающихся внутренним образом единичной сферы в точке θ. Разбиение на линейные элементы с носителями на получившихся кусках сфер и направлениями, ортогональными к таким сферам, обозначим через ζ. Обозначим ζ_ε разбиение, которое получится, если каждый кусок сферической поверхности разбить на участки площади, равной ε (участки на границе могут быть и меньшей площади). Легко показать, что при достаточно малых Δ и при $\varepsilon \to 0$ выражение

$$\frac{1}{\Delta} h(S^\Delta \zeta_\varepsilon \mid \zeta_\varepsilon \vee S^{-\Delta}\zeta_\varepsilon \vee \ldots \vee S^{-n\Delta}\zeta_\varepsilon \vee \ldots)$$

стремится к $\frac{w\sqrt[n]{k}}{\sqrt[n]{V\omega_{n-1}}} \log e$. С другой стороны, разбиения ζ_ε обладают при малых ε следующим свойством: существует последовательность конечных разбиений $\xi_\varepsilon^1 \leqslant \xi_\varepsilon^2 \leqslant \ldots$, $\prod_n \xi_\varepsilon^n = \zeta_\varepsilon$, такая, что

$$\lim_{n\to\infty} h(\xi_\varepsilon^n, S^\Delta) = \lim_{n\to\infty} H(S^\Delta \xi_\varepsilon^n \mid \xi_\varepsilon^n \vee S^{-\Delta}\xi_\varepsilon^n \vee \ldots \vee S^{-l\Delta}\xi_\varepsilon^n \vee \ldots) =$$
$$= H(S^\Delta \zeta_\varepsilon \mid \zeta_\varepsilon \vee S^{-\Delta}\zeta_\varepsilon \vee \ldots \vee S^{-l\Delta}\zeta_\varepsilon \vee \ldots).$$

Теорема 1 из ([9]) утверждает, что в таком случае энтропия автоморфизма S^Δ может быть вычислена по последовательности разбиений ξ_ε^n при $n \to \infty$ и $\varepsilon \to 0$ или, в силу последнего равенства, по разбиениям ζ_ε.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Э. Хопф, Усп. матем. наук, **4**, в. 2 (1949). [2] И. М. Гельфанд, С. В. Фомин, Усп. матем. наук, **7**, в. 1 (1952). [3] И. М. Гельфанд, И. И. Пятецкий-Шапиро, Усп. матем. наук, **14**, в. 2 (1959). [4] А. Н. Колмогоров, ДАН, **119**, № 5 (1958); **124**, № 4 (1959). [5] В. А. Рохлин, Изв. АН СССР, сер. матем., **13**, № 4 (1949). [6] В. А. Рохлин, ДАН, **124**, № 5 (1959). [7] Л. М. Абрамов, ДАН, **128**, № 5 (1959). [8] Я. Синай, ДАН, **124**, № 4 (1959). [9] Я. Синай, ДАН, **125**, № 6 (1959). [10] Я. Синай, Теория вероятностей и ее применения, **5**, № 2 (1960). [11] K. L. Siegel, Ann. of Mathem., **46** (2) (1945). [12] В. А. Рохлин, Матем. сборн., **25** № 1 (1949).

* Постоянство кривизны в n-мерном случае понимается как постоянство кривизны всевозможных двумерных геодезических поверхностей на данном n-мерном многообразии.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

МАТЕМАТИКА

Л. А. СКОРНЯКОВ

О СТРУКТУРНОМ ИЗОМОРФИЗМЕ МОДУЛЕЙ НАД РЕГУЛЯРНЫМИ КОЛЬЦАМИ

(*Представлено академиком П. С. Александровым 8 XII 1959*)

Пусть F^n — свободный унитарный модуль с n образующими над регулярным кольцом F *. Подмодули модуля F^n, обладающие конечным числом образующих, образуют дедекиндову структуру $\mathfrak{C}(F^n)$ с дополнениями ([3], стр. 146, теорема 3.2, стр. 184, теорема 2.1; стр. 186, теорема 3.2). Естественно возникает вопрос о связи между модулями F^n и G^m, если структуры $\mathfrak{C}(F^n)$ и $\mathfrak{C}(G^m)$ изоморфны. Если $n \geqslant 3$, а F и G — тела, то структурный изоморфизм индуцируется полулинейным отображением модуля F^n на модуль G^m ([2], стр. 62). Если регулярное кольцо F обладает системой идемпотентов $\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_n$, $n \geqslant 3$, со свойствами: $\varepsilon_i\varepsilon_j = 0$ при $i \neq j$ и $\varepsilon_1 + \ldots + \varepsilon_n = 1$, то изоморфизм $\mathfrak{C}(F)$ на $\mathfrak{C}(G)$ индуцируется кольцевым изоморфизмом F на G ([4], ч. 2, стр. 43, теоремае 4.2; [3], стр. 192, теорема 3.6). В настоящей заметке поставленный вопрос решается для случая, когда структура $\mathfrak{C}(F^n)$ полна и непрерывна (структура называется непрерывной, если из $x_\alpha \uparrow x$ вытекает $ax_\alpha \uparrow ax$, а из $x_\alpha \downarrow x$ вытекает $a + x_\alpha \downarrow a + x$; см. [1], стр. 100).

Методами, сходными с методом Бэра ([2], стр. 62 — 70), можно получить следующий результат:

Теорема 1. *Пусть F и G — регулярные кольца; $S \to S^*$ — изоморфизм $\mathfrak{C}(F^n)$ на $\mathfrak{C}(G^m)$, $n \geqslant 3$; $[F(1, 0, \ldots, 0)]^* = Ge'$; ε — такой идемпотент кольца G, что $N(e') = G(1 - \varepsilon)$**; $H = \varepsilon G\varepsilon$. Тогда в G^m найдутся такие элементы $e_1, \ldots, e_n$, что $N(e') = N(e_i)$, $[F(\underbrace{0, \ldots, 0}_{i-1}, 1, 0, \ldots, 0)]^* = Ge_i$, $i = 1, 2, \ldots, n$, а также такое полулинейное отображение σ F-модуля F^n на H-модуль $\sum_1^n He_i$***, что $(Fx)^* = Gx^\sigma$ для каждого $x \in F^n$.*

Если $m = n$ и $\mathfrak{C}(F^n)$ полна и непрерывна, то образ $[F(1, 0, \ldots, 0)]^*$ подмодуля $F(1, 0, \ldots, 0)$ при изоморфизме $\mathfrak{C}(F^n)$ на $\mathfrak{C}(G^n)$ оказывается перспективным $G(1,0,\ldots,0)$. Отсюда можно вывести, что $[F(1,0,\ldots,0)]^* = Ge'$, где $N(e') = 0$. Поэтому теорема 1 дает:

Теорема 2. *Если F и G — регулярные кольца, $n \geqslant 3$, а структура $\mathfrak{C}(F^n)$ полна и непрерывна, то всякий изоморфизм θ структуры $\mathfrak{C}(F^n)$ на структуру $\mathfrak{C}(G^n)$ индуцируется полулинейным отображением σ модуля F^n на модуль G^n, т. е. $\theta(S) = \{\sigma(x);\ x \in S\}$ для всякого $S \in \mathfrak{C}(F^n)$.*

---

* Модуль M над кольцом F называется унитарным, если F содержит единицу 1 и $1 \cdot a = a$ для всех $a \in M$. Все модули, о которых идет речь в заметке, предполагаются левыми. Ассоциативное кольцо с единицей называется регулярным, если в нем для любого a разрешимо уравнение $axa = a$.

** Если $a \in G^m$, то через $N(a)$ обозначается совокупность таких элементов $\lambda \in G$, что $\lambda a = 0$. Можно показать, что $N(a)$ является главным левым идеалом кольца G и потому порождается некоторым идемпотентом.

*** Определение полулинейного преобразования для рассматриваемого случая дословно повторяет определение Бэра ([2], стр. 59).

Если $\mathfrak{C}(F^n)$ полна и непрерывна, $\{S_1, \ldots, S_m\}$ — независимая система попарно перспективных элементов из $\mathfrak{C}(F^n)$ * и $\sum_1^m S_i = F^n$, то можно доказать существование в $\mathfrak{C}(F^n)$ такой независимой системы $\{T_1, \ldots, T_{\max\{m,n\}}\}$ попарно перспективных элементов, что $F(1, 0, \ldots, 0) \sim \sum_1^k T_i$, $S_1 \sim \sum_1^l T_i$, причем $kn = lm$. Этот факт позволяет получить следующий результат:

Теорема 3. *Пусть F и G — регулярные кольца, $\mathfrak{C}(F^n)$ полна и непрерывна, θ — изоморфизм $\mathfrak{C}(F^n)$ на $\mathfrak{C}(G^m)$, $3 \leqslant n < m$. Тогда найдутся такие кольца H и K, что H_k изоморфно F^{**}, K_l изоморфно G и θ индуцируется полулинейным отображением H^{kn} на K^{lm}.*

Теорему 2 можно высказать в другой форме:

Теорема 4. *Если F и G — регулярные кольца, $n \geqslant 3$, $\mathfrak{C}(F)$ полна и непрерывна, то всякий изоморфизм F_n на G_n индуцируется некоторым изоморфизмом F на G.*

Действительно, если $F_n \leftrightarrow G_n$***, то, очевидно, $\mathfrak{C}(F_n) \leftrightarrow \mathfrak{C}(G_n)$. Но $\mathfrak{C}(F_n) \leftrightarrow \mathfrak{C}(F^n)$ и $\mathfrak{C}(G_n) \leftrightarrow \mathfrak{C}(G^n)$ ([3], стр. 186, теорема 3.2), т. е. $\mathfrak{C}(F^n) \leftrightarrow \mathfrak{C}(G^n)$. Применив теорему 2, получаем, что $F \leftrightarrow G$. Нетрудно установить, что полученный изоморфизм индуцирует данный изоморфизм F_n на G_n.

Точно так же можно переформулировать и теорему 3.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. Биркгоф, Теория структур, ИЛ, 1952. [2] Р. Бэр, Линейная алгебра и проективная геометрия, ИЛ, 1955. [3] F. Maeda, Kontinuerliche Geometrie, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1958. [4] J. Neumann, Lectures on Continuous Geometries, Michigan, 1936—37.

---

* Говорят, что элементы $a_1, \ldots, a_n$ некоторой структуры независимы, если $a_i \sum_{k \neq i} a_k = 0$ для каждого i. Элементы a и b называются перспективными (в обозначениях: $a \sim b$), если они имеют общее дополнение (см. [1]), стр. 114 и 172).

** Через F_n обозначается кольцо квадратных матриц порядка n с элементами из кольца F.

*** Символ $A \leftrightarrow B$ обозначает, что A изоморфно B.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

МАТЕМАТИКА

П. Е. СОБОЛЕВСКИЙ

О ГЛАДКОСТИ ОБОБЩЕННЫХ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ НАВЬЕ—СТОКСА

(*Представлено академиком П. С. Александровым 9 XII 1959*)

1. В ([1]) изучена линеаризованная стационарная гидродинамическая задача

$$-\Delta \mathbf{U}(x) = \operatorname{grad} p(x) + \mathbf{f}(x), \quad \operatorname{div} \mathbf{U}(x) = 0 \text{ при } x \in \Omega;$$

$$\mathbf{U}(x) = 0 \text{ при } x \in \Gamma. \tag{1}$$

Здесь Ω — ограниченная открытая область с достаточно гладкой границей Γ.

Если сила $\mathbf{f}(x)$ удовлетворяет некоторому условию Гельдера, то формулы

$$u_i(x) = \int_\Omega G_{ij}(x, z) f_j(z)\, dz, \quad p(x) = \int_\Omega g_j(x, z) f_j(z)\, dz \tag{2}$$

дают классическое решение этой задачи, т. е. функции $\mathbf{U}(x)$ и $p(x)$ непрерывны в замкнутой области $\overline{\Omega}$ и имеют в Ω столько непрерывных производных, сколько их входит в уравнения (1), удовлетворяют этим уравнениям и $\mathbf{U}(x) = 0$ на Γ ([1]).

Пусть функция $p_1(x) = p(x)$ на Γ и $\Delta p_1 = 0$ в Ω.

Теорема 1. *Если* $\mathbf{f}$ *непрерывно дифференцируема, то справедлива формула*

$$p = -\Delta^{-1} \operatorname{div} \mathbf{f} + p_1. \tag{3}$$

Из (3), например, вытекает, что

$$\| \operatorname{grad} p \|_{L_2(\Omega)} \leqslant C(q) \| \mathbf{f} \|_{L_q(\Omega)} \tag{4}$$

для любого $q > 2$. Это доказывается при помощи оценок из ([1,2]). Из (4) и ([3]) следует тогда, что

$$\| \mathbf{U} \|_{W_2^2(\Omega)} \leqslant C_1(q) \| \mathbf{f} \|_{L_q(\Omega)}. \tag{5}$$

При помощи (4) и (5) устанавливается

Теорема 2. *Пусть* $\mathbf{f} \in L_q(\Omega)$, $q > 2$. *Тогда формулы* (2) *дают обобщенное решение задачи* (1); *уравнения удовлетворяются почти всюду* $\mathbf{U} \in \overset{0}{W}{}_2^2(\Omega)$, $p \in W_2^1(\Omega)$; *справедливы неравенства* (4) *и* (5). *Если* $q > 3$, *то* p *и* $\partial \mathbf{U} / \partial x_i$ *непрерывны в* $\overline{\Omega}$.

2. Рассмотрим нелинейную нестационарную задачу

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} - \nu \Delta \mathbf{U} + u_k \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial x_k} = \operatorname{grad} p + \mathbf{f}, \quad \operatorname{div} \mathbf{U} = 0 \quad \text{при } x \in \Omega,\ t > 0;$$

$$\mathbf{U}(t, x) = 0 \quad \text{при } x \in \Gamma,\ t \geqslant 0; \qquad \mathbf{U}(0, x) = \mathbf{U}_0(x) \quad \text{при } x \in \overline{\Omega}. \tag{6}$$

Один вид ее обобщенных решений изучен нами в ([4]).

Мы докажем сначала существование решения при меньших чем в ограничениях на начальную скорость $\mathbf{U}_0$. Затем проследим, как при $\varepsilon > 0$ увеличивается гладкость решения в связи с увеличением гладкости. При этом существенно используются свойства дробных степеней некоторых самосопряженных операторов. Отметим, что ряд свойств дробных степеней операторов был впервые обнаружен М. А. Красносельским и использован при изучении различных уравнений (см., например, ([5])). Важную роль в наших построениях играет работа В. П. Глушко и С. Г. Крейна ([6]).

Для исследования (6) перейдем (см. ([4])) к интегральному уравнению

$$\mathbf{U}(t) = \exp(-t\sqrt{A})\,\mathbf{U}_0 - \int_0^t \exp[(s-t)\sqrt{A}]\,P\frac{\partial}{\partial x_k}(u_k\mathbf{U})\,ds + \\ + \int_0^t \exp[(s-t)\sqrt{A}]\,P\mathbf{f}\,ds. \tag{7}$$

Сделав замену $\mathbf{V}(t) = t^{\alpha-\beta}A^{\alpha}\mathbf{U}(t)$, получим

$$\mathbf{V}(t) = t^{\alpha-\beta}A^{\alpha-\beta}\exp(-t\sqrt{A})\,A^{\beta}\mathbf{U}_0 - \\ - t^{\alpha-\beta}\int_0^t A^{\alpha+1/2}\exp[(s-t)\sqrt{A}]\,\overline{A^{-1/2}P\frac{\partial}{\partial x_k}}\,(A^{-\alpha}V_k\cdot A^{-\alpha}\mathbf{V})\,S^{2(\beta-\alpha)}\,ds + \\ + t^{\alpha-\beta}A^{\alpha}\int_0^t \exp[(s-t)\sqrt{A}]\,P\mathbf{f}\,ds. \tag{8}$$

Выберем $\alpha = 1/4$, если размерность пространства $m = 2$, и $\alpha \in (3/8, 1/2)$, если $m = 3$. Пусть $\beta \in (2\alpha - 1/2\ \ \alpha)$. Заметим, что β можно выбрать сколь угодно малым, если $m = 2$, и β должно быть больше $1/4$, если $m = 3$. Пусть $\mathbf{U}_0 \in D(A^{\beta})$ и $\|\mathbf{f}(t)\|_{L_2(\Omega)}$ как функция от t принадлежит $L_{\frac{1}{1-\alpha}+\varepsilon}$ при некотором $\varepsilon > 0$. Тогда методом последовательных приближений можно построить единственное непрерывное решение уравнения (8), определенное на некотором сегменте $[0, t_0]$. Доказательство этого факта основано на установленных в ([4]) свойствах операторов $A^{-\alpha}$. Искомое решение определим формулой $\mathbf{U}(t) = t^{\beta-\alpha}A^{-\alpha}\mathbf{V}(t)$.

Пусть $m = 2$. Тогда из (7) и (8) следует, что при всех $t \in [0, t_0]$ функция $A^{\beta}\mathbf{U}(t)$ непрерывна; при $t \in (0, t_0]$ и $\gamma \in \left(\beta, \frac{\alpha+\varepsilon(1-\alpha)}{1+\varepsilon(1-\alpha)}\right)$ функция $A^{\gamma}\mathbf{U}(t)$ непрерывна, а функция $A^{\gamma-1}\mathbf{U}(t)$ абсолютно непрерывна и

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t}(A^{\gamma-1}\mathbf{U}) + A^{\gamma}\mathbf{U} + \overline{A^{\gamma-1}P\frac{\partial}{\partial x_k}}\,(u_k\mathbf{U}) = \overline{A^{\gamma-1}P}\,\mathbf{f} \quad (\beta < \gamma < 1/2), \\ &\frac{\partial}{\partial t}(A^{\gamma-1}\mathbf{U}) + A^{\gamma}\mathbf{U} + \overline{A^{\gamma-1}P}\left(u_k\frac{\partial\mathbf{U}}{\partial x_k}\right) = \overline{A^{\gamma-1}P}\,\mathbf{f} \quad (1/2 \leqslant \gamma < 1). \end{aligned} \tag{9}$$

Если же $m = 3$, то этим способом удается доказать (9) только для $\gamma \leqslant 3/4$. В случае $m = 3$ мы воспользуемся соотношением

$$u_i(t, x) = -\frac{1}{\nu}\int_{\Omega} u_k\frac{\partial u_j}{\partial x_k}G_{ij}(x, z)\,dz - \\ - \frac{1}{\nu}\int_{\Omega}\left\{\left(\frac{\partial}{\partial x_k}A^{-3/4}\right)\frac{\partial}{\partial t}(A^{-1/4}u_j)\right\}\frac{\partial}{\partial x_k}G_{ij}(x, z)\,dz + \frac{1}{\nu}\int_{\Omega} f_jG_{ij}(x, z)\,dz. \tag{10}$$

Подобное соотношение было установлено в ([7]). Оно позволяет изучи гладкость решения по пространственным переменным. При этом испол зуются оценки из ([1]) и следующая

Лемма. *Оператор* $\frac{\partial}{\partial x} A^{-(\alpha+\varepsilon)}$ $(1/2 \leqslant \alpha \leqslant 1)$ *при любом* $\varepsilon > 0$ *дейст вует из* H *в* $L_{\frac{6}{5-4\alpha}}(\Omega)$ *и ограничен.*

Эта лемма вытекает из ([6,8]) и (5). Так, доказывается, что $\|\mathbf{U}(t)\|_{Lq(\Omega)}$ при любом $q > 1$ принадлежит (по t) тому же L_r, что и $\|\mathbf{f}(t)\|_{L_2(\Omega)}$. Эт позволяет установить (9) и при $m = 3$.

Пусть теперь $\|\mathbf{f}(t) - \mathbf{f}(s)\|_{L_2(\Omega)} \leqslant K|t-s|^{\varepsilon}$ при некотором $\varepsilon > 0$. То гда из (7) и (10) следует, что при любом $\varepsilon_1 < \min(\varepsilon, 1/2)$ функция $A^{\varepsilon_1}\mathbf{U}(t)$ непрерывно дифференцируема по t. Соотношение (10) позволяет тогд обнаружить новое улучшение дифференциальных свойств $\mathbf{U}$: эта функци в норме $W_6^1(\Omega)$ удовлетворяет по t условию $\mathrm{Lip}\,\varepsilon_1$. Следовательно, $u_k \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial x_j}$ удовлетворяет этому условию в норме $L_6(\Omega)$.

Пусть, далее, $\|\mathbf{f}(t) - \mathbf{f}(s)\|_{L_q(\Omega)} \leqslant K|t-s|^{\varepsilon}$ при некотором $q > 2$. То гда из теоремы 2 следует, что *функции* $\mathbf{U}$ *и* $p = \int_\Omega \left[f_j - \frac{\partial u_j}{\partial t} - u_k \frac{\partial u_j}{\partial x_k} \right] \times$ $\times g_j(x, z)\,dz$ *удовлетворяют почти всюду уравнениям* (6), *а при* $t > 0$ *принадлежат соответственно пространствам* $W_2^2(\Omega)$ *и* $W_2^1(\Omega)$ *и удов летворяют в метриках этих пространств условию* $\mathrm{Lip}\,\varepsilon_1$ *по* t. *Если* $q > 3$ *и* $\varepsilon > 1/4$, *то* p *и* $\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial x_k}$ *непрерывны в* $(0,\ t_0] \times \overline{\Omega}$.

Пусть дополнительно $\|\mathbf{f}(t) - \mathbf{f}(s)\|_{L_2(\Omega)} \leqslant K|t-s|^{\eta}$. Тогда для любо го $\eta_1 < \eta$ функция $\frac{d}{dt}(A^{\eta_1}\mathbf{U})$ удовлетворяет в норме $L_2(\Omega)$ некоторому условию Гельдера. Для доказательства нужно воспользоваться (7) и учесть, что функция $A^{1/2}P\left(u_k \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial x_k}\right)$ удовлетворяет в норме H условию $\mathrm{Lip}\,\varepsilon_1$ по t. Если $\eta > 3/4$, то $\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t}$ удовлетворяет обычному условию Гель дера по совокупности переменных t и x ([6,8]). Пусть этим свойством об ладает и $\mathbf{f}(t, x)$. Тогда из (10) следует, что этим же свойством обладает и $u_k \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial x_k}$. Отсюда и из ([1]) вытекает, например:

Теорема 3. *Пусть функция* $\mathbf{f}(t, x)$ *удовлетворяет по совокуп ности переменных условию* $\mathrm{Lip}\,\gamma$ *при некотором* $\gamma > 3/4$. *Тогда* $\mathbf{U}$ *и* p *представляют собой классическое* (*при* $t > 0$) *решение задачи* (6).

Воронежский сельскохозяйственный институт

Поступило 9 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F. K. G. Odqvist, Math. Zs., **32**, № 3 (1930). [2] Л. Н. Слободецкий В. М. Бабич, ДАН, **106**, № 4 (1956). [3] О. А. Ладыженская, Вестн. ЛГУ № 11 (1955). [4] П. Е. Соболевский, ДАН, **128**, № 1 (1959). [5] М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений 1956. [6] В. П. Глушко, С. Г. Крейн, ДАН, **122**, № 6 (1958). [7] О. А. Ладыженская, УМН, **14**, в. 3 (87) (1959). [8] П. Е. Соболевский, Диссертация, ЛГУ, 1958.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

МАТЕМАТИКА

Член-корреспондент АН СССР А. Н. ТИХОНОВ и А. А. САМАРСКИЙ

О КАНОНИЧЕСКИХ ОДНОРОДНЫХ РАЗНОСТНЫХ СХЕМАХ

п. 1. В статьях ([1-3]) рассматривались однородные трехточечные разностные схемы для решения класса краевых задач

$$L^{(k,q,f)}u = \frac{d}{dx}\left[k(x)\frac{du}{dx}\right] - q(x)u + f(x) = 0, \quad 0 < x < 1,$$
$$u(0) = \mu_1, \quad u(1) = \mu_2, \tag{1}$$
$$0 < K_1 \leqslant k(x) \leqslant K_2, \quad 0 \leqslant q(x) \leqslant K_2, \quad |f(x)| \leqslant K_2,$$

зависящего от выбора коэффициентов $k(x)$, $q(x)$, $f(x)$ из некоторого функционального семейства.

Пусть $S_N = \{x_0 = 0, \ x_1 = h, \ldots, x_i = ih, \ldots, \ x_N = Nh = 1\}$ — равномерная разностная сетка. Мы будем рассматривать однородные трехточечные разностные схемы вида

$$L_h^{(k,q,f)}y_i = L_h^{(k)}y_i - D_i^{(h,q)}y_i + F_i^{(h,f)},$$
$$L_h^{(k)}y_i = \frac{1}{h^2}[B_i^{(h,k)}(y_{i+1} - y_i) - A_i^{(h,k)}(y_i - y_{i-1})]. \tag{2}$$

Однородность схемы означает, что ее коэффициенты имеют вид

$$A_i^{(h,k)} = A^h[\bar{k}_i(s)], \quad B_i^{(h,k)} = B^h[\bar{k}_i(s)], \quad \bar{k}_i(s) = k(x_i + sh), \quad -1 < s < 1,$$
$$D_i^{(h,q)} = D^h[q(x_i + sh)], \quad F_i^{(h,f)} = F^h[f(x_i + sh)], \quad -0{,}5 < s < 0{,}5,$$

где A^h, B^h, D^h и F^h — некоторые, вообще говоря, нелинейные, функционалы, определенные на множестве кусочно-непрерывных функций Q_0 параметрически зависящие от шага сетки h.

Исходное семейство разностных схем определяется заданием класса функционалов, при помощи которых вычисляются коэффициенты схемы.

п. 2. Класс функционалов $A^h[\psi(s)]$ мы зададим при помощи условий (A_1). Функционал $A^h[\psi]$ имеет дифференциал 3-го порядка по h, так что

$$A^h[\psi] = A^{(0)}[\psi] + hA^{(1)}[\psi] + h^2A^{(2)}[\psi] + h^3A^{(3)}[\psi] + h^3\rho(h),$$

где $\rho(h) \to 0$ при $h \to 0$, а функционал $A^{(m)}[\psi]$ имеет дифференциал порядка $3 - m$ ($m = 0, 1, 2, 3$), так что можно, например, для $m = 1$ написать

$$A^{(1)}[f + \delta\varphi] = A^{(1)}[f] + \delta A_1^{(1)}[f, \varphi] + \delta^2 A_2^{(1)}[f, \varphi] + \delta^2\rho(\delta),$$

где $\rho(\delta) \to 0$ при $\delta \to 0$.

(A_2) $A^h[\varphi]$ и все функционалы $A^{(m)}[\psi]$ ($m = 0, 1, 2, 3$) являются однородными функционалами 1-й степени:

$A^h[c\psi] = cA^h[\psi]$, где $c > 0$ — постоянная; $A^{(m)}[c\psi] = cA^{(m)}[\psi]$, при $A^h[1] = 1$.

(A_3) $A^h[\psi]$ и все функционалы $A^{(m)}[\psi]$ ($m = 0, 1, 2, 3$) являются монотонно неубывающими, т. е.

$$A^h[\psi_2] \geqslant A^h[\psi_1], \quad \text{если } \psi_2 \geqslant \psi_1.$$

Мы будем предполагать, что функционалы A^h, B^h, D^h и F^h удовлетворяют условиям (A_1), (A_2), (A_3), причем D^h и F^h линейны.

Из условий (A_1) и (A_2) следует, что

$$A^h[k(x+sh)] = k(x) + hk'(x)\,A_1^{(0)}[s] + \\ + h^2\left\{k'(x)\,A_1^{(1)}[s] + \frac{(k'(x))^2}{k(x)}\,A_2^{(0)}[s] + \frac{k''(x)}{2}\,A_1^{(0)}[s^2]\right\} + O(h^3), \qquad (3$$

где $A^{(m)}[\psi(s)] = A^{(m)}[1, \psi(s)]$.

Отметим, что в работах ([2],[3]) изучался более узкий класс функционалов и, следовательно, более узкое исходное семейство разностных схем

п. 3. Если функционал $A^h[\psi]$ не зависит от параметра h, то он называется каноническим и обозначается $A[\psi]$. Разностная схема $L_h^{(k,q,f)}$, коэффициенты которой определяются через канонические функционалы, называется канонической схемой.

Если выполнено условие

$$B_i^{(h,k)} = A_{i+1}^{(h,k)}, \quad \text{т. е. } B^h[\psi(s)] = A^h[\psi(s+1)] \qquad (4$$

для любой функции из Q_0, то разностная схема $L_h^{(k)}$ (и $L_h^{(k,q,f)}$) называется консервативной; ее можно записать так:

$$L_h^{(k)} y_i = \frac{1}{h^2}\,\Delta\,(A_i^{(h,k)} \nabla y_i), \quad \text{где } \Delta y_i = y_{i+1} - y_i, \quad \nabla y_i = y_i - y_{i-1}. \qquad (5$$

Из условия (4) следует, что функционал $A^h[\psi(s)]$ не зависит от значений $\psi(s)$ при $0 < s < 1$, а $B^h[\psi(s)]$ не зависит от значений $\psi(s)$ при $-1 < s < 0$.

п. 4. Одной из характеристик разностной схемы является ее интегральный порядок точности по h, т. е. порядок точности разности $z_i = y_i - u(x_i)$ при $h \to 0$, где $u(x)$ — решение задачи (1), а y_i — решение разностной краевой задачи

$$L_h^{(k,q,f)} y_i = 0, \quad 0 < i < N, \quad y_0 = \mu_1, \quad y_N = \mu_2. \qquad (6$$

Функция z_i определяется условиями

$$L_h^{(k,q)} z_i = -\varphi_i, \quad z_0 = 0, \quad z_N = 0, \qquad (7$$

где $\varphi_i = \varphi(x_i, h; u(x_i))$.

Напомним, что разность $\varphi(x, h; v) = L_h^{(k,q,f)} v - L^{(k,q,f)} v$, где $v = v(x)$ — любая достаточно гладкая функция, называется погрешностью аппроксимации схемы.

Если $v = u(x)$ есть решение дифференциального уравнения (1), то мы будем говорить о погрешности аппроксимации $\varphi(x, h; u)$ на решении дифференциального уравнения. Может оказаться, вообще говоря, что порядок погрешности аппроксимации схемы на решении выше порядка аппроксимации на классе гладких функций $v(x)$.

В настоящей работе мы изучаем порядок точности разностных схем исходного семейства в классе C_m функций, имеющих непрерывную производную m-го порядка ([1]).

Порядок аппроксимации схемы $L_h^{(k,q,f)}$ определяется значениями моментов функционалов A^h, B^h, D^h и F^h.

Необходимое и достаточно условие 1-го порядка аппроксимации схемы $L_h^{(k,q,f)}$ имеет вид

$$B_1^{(0)}[s] - A_1^{(0)}[s] = 1.$$

Чтобы схема имела 2-й порядок аппроксимации $(\varphi(x, h; v) = O(h^2))$ необходимо и достаточно выполнение условий

$$B_1^{(0)}[s] = -A_1^{(0)}[s] = 0{,}5, \quad B_1^{(1)}[s] = A_1^{(1)}[s];$$
$$B_2^{(0)}[s] = A_2^{(0)}[s], \quad B_1^{(0)}[s^2] = A_1^{(0)}[s^2], \quad D^{(0)}[s] = F^{(0)}[s] = 0. \qquad (8$$

Условия (10) для симметричной схемы выполняются автоматически. и этом существенную роль играют условия нормировки, например [1] = 1, из которого следует, что $A^{(0)}[1] = 1$, $A^{(m)}[1] = 0$ при $m > 0$.

п. 5. Теорема 1. *Для того чтобы исходная схема* $L_h^{(k,q,f)}$ *имела* $(n = 1, 2)$ *интегральный порядок точности в* $C_{m_k, m_q, m_f} = \{C_{m_k}, C_{m_q}, C_{m_f}\}$, $\geqslant n+1$, $m_q \geqslant n$, $m_f \geqslant n$, *необходимо и достаточно, чтобы она ела n-й порядок аппроксимации*.*

Теорема 2. *Любая консервативная схема из исходного класса имеет й интегральный порядок точности в* C_{m_k, m_q, m_f} *для* $m_k \geqslant 2$, $m_q \geqslant 1$, $\geqslant 1$.

Теорема 3. *Любая каноническая симметричная консервативная схема еет 2-й порядок точности в* C_{m_k, m_q, m_f} *для* $m_k \geqslant 3$, $m_q \geqslant 2$, $m_f \geqslant 2$.

п. 6. Наряду с изучением точности разностных схем для решения которого класса задач, надо уметь оценивать погрешность, допускаемую и решении по данной схеме каждой индивидуальной задачи из рассматриваемого класса. Такая оценка точности может быть достигнута тем изучения асимптотики решения разностной краевой задачи при $\to 0$. Прежде всего надо найти разложения по h (асимптотику) погрешности аппроксимации $\varphi(x, h; v) = L_h v - Lv$.

Ограничимся здесь вычислением коэффициента при наименьшей степени h для канонической консервативной схемы. Вводя $p(x) = 1/k(x)$, дем вместо $L_h^{(k)}$ писать

$$L_h^{(p)} y_i = \frac{1}{h^2} \Delta \left(\frac{\nabla y_i}{A_i} \right), \quad A_i = A[p(x_i + sh)],$$

е $A[\psi]$ — канонический функционал. Если $L_h^{(p,q,f)}$, кроме того, симметричная схема, то

$$\varphi(x, h; v) = h^2 \Phi(x, v) + O(h^4), \quad \Phi(x, v) = \frac{1}{12} \left\{ \left[\frac{(pL^{(p)}v)'}{p} \right]' - \right.$$

$$\left. - 12 A_2[s] \left[\frac{(p')^2 v'}{p^3} \right]' - 6 \left[\frac{p'' v'}{p^2} \right]' \left(A_1[s^2] - \frac{1}{3} \right) + 6 (F[s^2] f'' - D[s^2] q'' v) \right\},$$

$$L^{(p)} v = \left(\frac{v'}{p} \right)'.$$

В случае наилучшей канонической схемы (см. [3]) $A[\psi] = \int_{-1}^{0} \psi(s)\, ds$,

$[\psi] = F[\psi] = \int_{-0,5}^{0,5} \psi(s)\, ds$ имеем $A_1[s^2] = \frac{1}{3}$, $A_2[s] = 0$, $D[s^2] = F[s^2] = \frac{1}{12}$,

выражение для Φ сильно упрощается.

Будем говорить, что разностные схемы $L_h^{(p,q,f)}$ и $\overline{L}_h^{(p,q,f)}$ асимптотически эквивалентны в смысле аппроксимации, если $(x, v) = \overline{\Phi}(x, v)$ и, следовательно, $\varphi(x, h; v) - \overline{\varphi}(x, h; v) = O(h^4)$.

В нашем случае это значит, что

$$A_2[s] = \overline{A}_2[s], \quad A_1[s^2] = \overline{A}_1[s^2], \quad D[s^2] = \overline{D}[s^2], \quad F[s^2] = \overline{F}[s^2].$$

В частности, схема $\overline{L}_h^{(p)}$, у которой $\overline{A}_i = \frac{1}{3}(p_{i-1} + p_{i-0,5} + p_i)$ асимптотически эквивалентна наилучшей канонической схеме $L_h^{(p)}$, для которой

$$= \int_{-1}^{0} p(x_i + sh)\, ds.$$

* Условия дифференцируемости коэффициентов $k(x)$, $q(x)$ и $f(x)$ могут быть существенно ослаблены. Этот вопрос будет рассмотрен в других статьях.

п. 7. Пользуясь асимптотикой для $\varphi(x, h; v)$, нетрудно получит асимптотическое разложение по h решения разностной краевой задачи (в виде $y_i = u(x_i) + h^2\widetilde{z}(x_i) + O(h^4)$, где $\widetilde{z}(x)$ — функция, определяема из условий $L^{(p,q)}\widetilde{z} = -\Phi(x, u)$, $\widetilde{z}(0) = \widetilde{z}(1) = 0$.

п. 8. Изучение асимптотики погрешности аппроксимации позволяе указать метод построения разностных схем повышенной точности. Ра сматривая для схемы L_h, соответствующей линейному дифференциальном оператору L, асимптотику

$$\varphi(x, h; u) = h^n \Phi u + \ldots$$

и заменяя дифференциальный оператор Φu разностным оператором Φ_h мы получим разностную схему

$$\widetilde{L}_h u = L_h u - h^n \Phi_h u,$$

которая имеет более высокий порядок аппроксимации (выше n) на решени $u = u(x)$ уравнения $Lu = 0$ по сравнению со схемой L_h. Оператор Ф целесообразно предварительно преобразовать к оператору более низко порядка, используя для этого уравнения $Lu = 0$. При этом можно добить того, что оператор $\widetilde{L}_h$ будет иметь ту же область определения, что оператор L_h.

В нашем случае применение этого метода позволяет строить разли ные трехточечные разностные схемы $\widetilde{L}_h^{(p,q,f)}$ повышенного порядка то ности. Так, например, если $L_h^{(p,q,f)}$ — наилучшая каноническая схем или схема, ей асимптотически эквивалентная, то трехточечная однородна схема

$$\widetilde{L}_h^{(p,q,f)} y_i = L_h^{(p)}\left(1 - \frac{h^2}{12} p_i q_i\right) y_i - \widetilde{D}_i y_i + \widetilde{F}_i =$$

$$= L_h^{(p,q,f)} y_i - \frac{h^2}{12}\left[L_h^{(p)}(p_i q_i y_i - p_i f_i) + \frac{1}{2}\left(L_h^{(1)} f_i - y_i L_h^{(1)} q_i\right)\right]$$

имеет 4-й интегральный порядок точности в классе гладких коэфф циентов.

п. 9. Пусть при $x = 0$ задано краевое условие 3-го рода

$$lu = \frac{u'(0)}{p(0)} - \sigma u(0) = \mu_1.$$

Для соответствующего разностного краевого оператора l можно ра сматривать погрешность аппроксимации как на любой достаточно гладк функции $v = v(x)$, так и на решении дифференциального уравнен $L^{(p,q,f)} u = 0$. По аналогии с п. 8 можно построить двухточечный разно ный краевой оператор $\widetilde{l}_h$ любого порядка аппроксимации на решен $u = u(x)$. Например, оператор

$$l_h y = \frac{1}{hA_1}(y_1 - y_0) - y_0(\sigma + 0{,}5hq_0) + 0{,}5hf_0, \quad A_1 = A[p(x_1 + sh)]$$

имеет 2-й порядок аппроксимации на решении ($\widetilde{l}_h u - lu = O(h^2)$) (ср. с [4]

Можно показать, что решение разностной краевой задачи

$$\widetilde{L}_h^{(p,q,f)} y_i = 0, \quad \widetilde{l}_h y_i = \mu_1, \quad y_N = \mu_2$$

имеет n-й порядок точности, т. е. $y_i - u(x_i) = O(h^n)$, если операторы $\widetilde{l}_h$ и $\widetilde{L}_h^{(p,}$ имеют n-й порядок аппроксимации на решении $u = u(x)$ уравнен $L^{(p,q,f)} u = 0$.

Поступило
31 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, **122**, № 4 (1958). [2] А. Н. Т хонов, А. А. Самарский, ДАН, **124**, № 3 (1959). [3] А. Н. Тихон А. А. Самарский, ДАН, **124**, № 4 (1959). [4] А. Н. Тихонов, А. А. Сама ский, ДАН, **131**, № 3 (1960).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

МАТЕМАТИКА

Л. Н. ШЕВРИН

О ПЛОТНО ВЛОЖЕННЫХ ИДЕАЛАХ ПОЛУГРУПП

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 8 XII 1959)

В теории полугрупп преобразований в последнее время заметную роль ало играть понятие плотно вложенного идеала.

Идеал N полугруппы T называется плотно вложенным ,[2]), если справедливы следующие два условия: 1) всякий гомоморфизм олугруппы T, не являющийся изоморфизмом (мы будем говорить: истинный гомоморфизм), индуцирует в N также истинный гомоморфизм; 2) для сякой полугруппы S, содержащей T и отличной от T, такой, что N будет деалом в S, существует истинный гомоморфизм полугруппы S, индуцирующий в N изоморфизм.

При помощи плотно вложенных идеалов удается получить абстрактную арактеристику некоторых весьма важных полугрупп преобразований м., например, (2^{-1})). Часто наличие в полугруппе плотно вложенного идеала с тем или иным свойством характеризует полугруппу однозначно точностью до изоморфизма. В связи с этим представляет интерес следующий вопрос: при каких условиях полугруппа N может быть плотно вложенным идеалом какой-либо полугруппы*.

В настоящей заметке дается необходимое условие такого рода. Помимо сновного результата, на наш взгляд, представляет некоторый интерес спользуемая здесь конструкция расширения полугруппы.

Предварительно приведем нужные нам определения.

Множество всех элементов x полугруппы T, удовлетворяющих условию $T = Tx = 0$, где 0 — нуль полугруппы T, называется аннулятором . Аннулятор полугруппы T мы будем обозначать через $A(T)$. Непустой ннулятор назовем нетривиальным, если он содержит элементы, тличные от нуля. Идеал N полугруппы T называется характеристическим, если он будет идеалом во всякой полугруппе T^*, содержащей T в качестве идеала.

Следующая лемма легко доказывается.

Лемма 1. *$A(T)$, если он не пуст, есть характеристический идеал олугруппы T.*

Сформулируем теперь основной результат заметки.

Теорема. *Полугруппа, обладающая нетривиальным аннулятором, е может быть плотно вложенным идеалом ни в какой полугруппе.*

Пусть N — полугруппа с нетривиальным аннулятором, a — произвольный ненулевой элемент из $A(N)$, $a \in A(N)$, $a \neq 0$. Пусть N — идеал полугруппе T, причем всякий истинный гомоморфизм T индуцирует стинный гомоморфизм N. Построим полугруппу S, $S \supset T$, в которой N вляется идеалом и всякий истинный гомоморфизм которой индуцирует акже истинный гомоморфизм N. Это докажет теорему.

Обозначим главный идеал, порожденный элементом a в полугруппе T,

* Более частный вопрос (может ли нильпотентная полугруппа быть плотно вложенным идеалом) был предложен автору Л. М. Глускиным, которому автор выражает свою скреннюю благодарность. Основной результат настоящей заметки дает отрицательный вет для значительно более широкого класса полугрупп.

через A. $A = a \cup Ta \cup aTaT$. Из леммы 1 следует, что $A(N)$ — иде в T, поэтому $A \subseteq A(N)$.

Элементы множества A вполне упорядочим произвольным образ при помощи множества $\mathfrak{A}$ индексов $0, 1, 2, \ldots, \alpha, \alpha+1, \ldots$, полаг лишь $a_0 = 0$, $a_1 = a$.

Полугруппа T разбивается в теоретико-множественную сумму попар не пересекающихся подмножеств $K_{\alpha\beta}$, $\alpha, \beta \in \mathfrak{A}$, где $K_{\alpha\beta}$ — множество вс элементов x из T, удовлетворяющих соотношениям $xa = a_\alpha$, $ax = a$ Очевидно, в частности, $N \subseteq K_{00}$. Некоторые из этих подмножеств мог быть пустыми (это может быть, например, для тех α и β, которые соо ветствуют элементам из TaT).

Дальнейшее опирается на следующие леммы, в которых α, β, γ, δ, μ — произвольные индексы из $\mathfrak{A}$ такие, что соответствующие комплек $K_{\alpha\beta}$, $K_{\gamma\delta}$, $K_{\lambda\beta}$, $K_{\mu\gamma}$ не пусты.

Лемма 2. *Произведения $a_\alpha K_{\gamma\delta}$ и $K_{\alpha\beta}a_\delta$ равны и равны элемент $a_\tau \in A$, где τ — некоторая функция от α и δ, $\tau = \tau(\alpha, \delta)$, $\tau \in \mathfrak{A}$.*

Доказательство. Равенство $a_\alpha K_{\gamma\delta} = K_{\alpha\beta}aK_{\gamma\delta} = K_{\alpha\beta}a_\delta$ очевидн В силу равенств $K_{\alpha\beta}a = K_{\alpha\beta'}a$, $aK_{\gamma\delta} = aK_{\gamma'\delta}$, где $\beta' \neq \beta$, $\gamma' \neq \gamma$, ясна н зависимость произведения $K_{\alpha\beta}aK_{\gamma\delta}$ от β и γ. Осталось показать, чт произведение $K_{\alpha\beta}aK_{\gamma\delta}$ равно одному элементу из A. В самом деле, пус $k_{\alpha\beta}$ и $k'_{\alpha\beta}$ — произвольные элементы из $K_{\alpha\beta}$, $k_{\gamma\delta}$ и $k'_{\gamma\delta}$ — произвольны элементы из $K_{\gamma\delta}$. Тогда $k_{\alpha\beta}ak_{\gamma\delta} = k_{\alpha\beta} \cdot ak_{\gamma\delta} = k_{\alpha\beta}a \cdot k_{\gamma\delta} = k'_{\alpha\beta}ak'_{\gamma\delta}$. Ита $K_{\alpha\beta}aK_{\gamma\delta} = a_{\tau(\alpha,\delta)}$.

Замечание. Очевидно, что $\tau(\alpha, 0) = \tau(0, \beta) = 0$, $\tau(\alpha, 1) =$ $\tau(1, \beta) = \beta$.

Лемма 3. *Пусть $\tau(\alpha, \beta)$ — функция, определенная в лемме 2. Спр ведливо включение*

$$K_{\alpha\beta}K_{\gamma\delta} \subseteq K_{\tau(\alpha,\gamma)\tau(\beta,\delta)}.$$

Доказательство.

$$K_{\alpha\beta}K_{\gamma\delta}a = K_{\alpha\beta}a_\gamma = a_{\tau(\alpha,\gamma)}, \quad aK_{\alpha\beta}K_{\gamma\delta} = a_\beta K_{\gamma\delta} = a_{\tau(\beta,\delta)}.$$

Эти два равенства доказывают лемму.

Лемма 4. *Пусть $\tau(\alpha, \beta)$ — функция, определенная в лемме 2. Спр ведливо равенство*

$$\tau(\tau(\alpha, \beta), \gamma) = \tau(\alpha, \tau(\beta, \gamma)).$$

Доказательство.

$$a_{\tau(\tau(\alpha,\beta),\gamma)} = a_{\tau(\alpha,\beta)}K_{\mu\nu} = a_\alpha K_{\alpha\beta}K_{\mu\gamma} = a_\alpha K_{\tau(\lambda,\mu)\tau(\beta,\gamma)} = a_{\tau(\alpha,\tau(\beta,\gamma))}.$$

Это доказывает лемму.

Замечание. Функцию $\tau(\alpha, \beta)$ можно, очевидно, рассматривать ка не везде определенную однозначную бинарную операцию на множестве Лемма 4 тогда утверждает, что эта операция ассоциативна.

Полугруппу S построим, добавляя к T элементы b, $h_1, h_2, \ldots, h$ $h_{\alpha+1}, \ldots, g_1, g_2, \ldots, g_\alpha, g_{\alpha+1}, \ldots$, заданные следующими определяющим соотношениями, сведенными для наглядности в таблицу умножения (г полагаем $h_0 = g_0 = 0$):

	$K_{\gamma\delta}$	b	g_γ	h_γ
$K_{\alpha\beta}$	$K_{\tau(\alpha,\gamma)\tau(\beta,\delta)}$	h_α	0	$h_{\tau(\alpha,\gamma)}$
b	g_δ	a	a_γ	0
h_α	0	a_α	$a_{\tau(\alpha,\gamma)}$	0
g_α	$g_{\tau(\alpha,\delta)}$	0	0	0

Здесь комплексы $K_{\alpha\beta}$, $K_{\gamma\delta}$ берутся не пустые. Комплекс, стоящий левом верхнем углу, содержится в произведении соответствующих омплексов. В остальных случаях имеют место равенства. Заметим, что ы намеренно переставили элементы g_γ и h_γ в строке (в отличие от столбца), тобы подчеркнуть определенную симметричность таблицы, которой в дальейшем воспользуемся в доказательстве.

Необходимо проверить корректность определенного таким образом множения, или, другими словами, справедливость ассоциативности. Так как T ассоциативность имеет место, то нужно рассматривать произведения, которых по крайней мере один элемент принадлежит $S \setminus T$. Так как се элементы из какого-либо комплекса $K_{\alpha\beta}$ при умножении справа (слева) а некоторый элемент из $S \setminus T$ дают один и тот же элемент, то это озволяет брать целый комплекс при рассмотрении произведений, в которых участвуют элементы из T. Итак, нам нужно показать равенство вух произведений $XY \cdot Z$ и $X \cdot YZ$, где по крайней мере один из комплексов X, Y, Z есть элемент из $S \setminus T$. При этом мы все время пользуемся леммами 2, 3, 4, не оговаривая это в соответствующих местах.

Возможны следующие случаи:

А. Среди перемножаемых комплексов — два из T.

1. $K_{\alpha\beta}K_{\gamma\delta} \cdot b = K_{\tau(\alpha,\gamma)\tau(\beta,\delta)}b = h_{\tau(\alpha,\gamma)} = K_{\alpha\beta}h_\gamma = K_{\alpha\beta} \cdot K_{\gamma\delta}b$.
2. $K_{\alpha\beta}K_{\gamma\delta} \cdot h_\varepsilon = K_{\tau(\alpha,\gamma)\tau(\beta,\delta)}h_\varepsilon = h_{\tau(\tau(\alpha,\gamma),\varepsilon)} = h_{\tau(\alpha,\tau(\gamma,\varepsilon))} = K_{\alpha\beta}h_{\tau(\gamma,\varepsilon)} = K_{\alpha\beta} \cdot K_{\gamma\delta}h_\varepsilon$.
3. $K_{\alpha\beta}K_{\gamma\delta} \cdot g_\varepsilon = K_{\tau(\alpha,\gamma)\tau(\beta,\delta)}g_\varepsilon = 0 = K_{\alpha\beta} \cdot 0 = K_{\alpha\beta} \cdot K_{\gamma\delta}g_\varepsilon$.
4. $K_{\alpha\beta}b \cdot K_{\gamma\delta} = h_\alpha K_{\gamma\delta} = 0 = K_{\alpha\beta}g_\delta = K_{\alpha\beta} \cdot bK_{\gamma\delta}$.
5. $K_{\alpha\beta}h_\varepsilon \cdot K_{\gamma\delta} = h_{\tau(\alpha,\varepsilon)}K_{\gamma\delta} = 0 = K_{\alpha\beta} \cdot 0 = K_{\alpha\beta} \cdot h_\varepsilon K_{\gamma\delta}$.
6. $K_{\alpha\beta}g_\varepsilon \cdot K_{\gamma\delta} = 0 = K_{\alpha\beta} \cdot g_\varepsilon K_{\gamma\delta}$.

Итак, при всех $x \in S \setminus T$, $K_{\alpha\beta}K_{\gamma\delta} \cdot x = K_{\alpha\beta} \cdot K_{\gamma\delta}x$ и $K_{\alpha\beta}x \cdot K_{\gamma\delta} = K_{\alpha\beta} \cdot xK_{\gamma\delta}$. Из соображений симметрии нетрудно заключить, что, аналогично случаям — 3, при всех $x \in S \setminus T$ $xK_{\alpha\beta} \cdot K_{\gamma\delta} = x \cdot K_{\alpha\beta}K_{\gamma\delta}$.

Б. Среди перемножаемых комплексов — один из T.

1. $K_{\alpha\beta}b \cdot b = h_\alpha b = a_\alpha = K_{\alpha\beta}a = K_{\alpha\beta} \cdot bb$.
2. $K_{\alpha\beta}h_\gamma \cdot b = h_{\tau(\alpha,\gamma)}b = a_{\tau(\alpha,\gamma)} = K_{\alpha\beta} \cdot a_\gamma = K_{\alpha\beta} \cdot h_\gamma b$.
3. $K_{\alpha\beta}g_\gamma \cdot x = 0 = K_{\alpha\beta} \cdot g_\gamma x$ при всех $x \in S \setminus T$.
4. $K_{\alpha\beta}x \cdot h_\gamma = 0 = K_{\alpha\beta} \cdot xh_\gamma$ при всех $x \in S \setminus T$.
5. $K_{\alpha\beta}b \cdot g_\gamma = h_\alpha g_\gamma = a_{\tau(\alpha,\gamma)} = K_{\alpha\beta} \cdot a_\gamma = K_{\alpha\beta} \cdot bg_\gamma$.
6. $K_{\alpha\beta}h_\gamma \cdot g_\delta = h_{\tau(\alpha,\gamma)}g_\delta = a_{\tau(\tau(\alpha,\gamma),\delta)} = a_{\tau(\alpha,\tau(\gamma,\delta))} = K_{\alpha\beta}a_\tau(\gamma,\delta) = K_{\alpha\beta} \cdot h_\gamma g_\delta$.

Итак, при любых x, $y \in S \setminus T$ $K_{\alpha\beta}x \cdot y = K_{\alpha\beta} \cdot xy$. Из соображений имметрии нетрудно заключить, что при любых x, $y \in S \setminus T$ $xy \cdot K_{\alpha\beta} = x \cdot yK_{\alpha\beta}$. Также нетрудно проверить, что при любых x, $y \in S \setminus T$ $K_{\alpha\beta} \cdot y = x \cdot K_{\alpha\beta}y = 0$.

В. Все три перемножаемые комплекса — элементы из $S \setminus T$.

Здесь, очевидно, $xy \cdot z = x \cdot yz = 0$.

Учитывая включение $N \subseteq K_{00}$ и пользуясь замечанием к лемме 2, егко видеть, что N будет идеалом в S.

Покажем теперь, что всякий истинный гомоморфизм φ полугруппы S ндуцирует истинный гомоморфизм N. Пусть $\varphi x = \varphi y$; $x \neq y$; x, $y \in S$. сли x, $y \in T$, то φ индуцирует истинный гомоморфизм N в силу условия. редположим поэтому, что, например, $x \overline{\in} T$. Рассмотрим возможные десь случаи. При этом мы пользуемся следующей общеупотребительной имволикой: $A \to B$ означает, что из утверждения A следует утверждение B.

I. $x = b$.

1. $y \in T$, $y \in K_{\alpha\beta}$, а) $\alpha \neq 0 \to \varphi a_\alpha = \varphi ya = \varphi y \cdot \varphi a = \varphi b \cdot \varphi a = \varphi ba = \varphi 0$;) $\alpha = 0 \to \varphi a = \varphi b^2 = \varphi y \cdot \varphi b = \varphi yb = \varphi 0$, так как $yb = 0$.

2. $y \in S \setminus T$. а) $y = h_\alpha$ (причем $\alpha \neq 0$, так как $y \overline{\in} T$) $\to \varphi a_\alpha = \varphi yb = = \varphi y \cdot \varphi b = \varphi y \cdot \varphi y = \varphi 0$; б) $y = g_\alpha$ $(\alpha \neq 0) \to \varphi a_\alpha = \varphi by = \varphi b \cdot \varphi y = \varphi y^2 = \varphi 0$.

II. $x = g_\alpha (\alpha \neq 0)$.

1. $y \in T$, $y \in K_{\gamma\delta}$. а) $\delta \neq 0 \to \varphi a_\delta = \varphi ay = \varphi a \cdot \varphi y = \varphi a \cdot \varphi g_\alpha = \varphi a g_\alpha = \varphi($
б) $\delta = 0 \to \varphi a_\alpha = \varphi bx = \varphi b \cdot \varphi x = \varphi b \cdot \varphi y = \varphi by = \varphi 0$.

2. $y \in S \setminus T$. а) $y = b$, случай рассмотрен в I; б) $y = h_\beta \to \varphi a_\alpha =$
$= \varphi bx = \varphi b \cdot \varphi x = \varphi b \cdot \varphi y = \varphi by = \varphi 0$; в) $y = g_\beta$ $(\beta \neq \alpha) \to \varphi a_\alpha = \varphi bx =$
$= \varphi b \cdot \varphi x = \varphi by = \varphi a_\beta$.

III. $x = h_\alpha (\alpha \neq 0)$. Случай аналогичен предыдущему .

Итак, во всех случаях находятся элементы a_α и a_β, $a_\alpha \neq a_\beta$, дл
которых $\varphi a_\alpha = \varphi a_\beta$, т. е. φ индуцирует истинный гомоморфизм полугруппы N
что и требовалось доказать.

Заметим, что установить невозможность выполнения первого из тре
бований, входящих в определение плотно вложенного идеала, для дан
ного класса полугрупп нельзя, что показывает следующий простой пример
Пусть N — нулевая полугруппа, т. е. $N^2 = 0$;, 0 — нуль полугруппы N
N будет идеалом в полугруппе $T = N \cup e$, где e — внешне присоеди
ненная единица, и нетрудно проверить, что всякий истинный гомоморфизм T
индуцирует истинный гомоморфизм N.

Уральский государственный университет
им А. М. Горького

Поступило
3 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. С. Ляпин, ДАН, 88, № 1, 13 (1953). [2] Е. С. Ляпин, Уч. зап. Ленин
градск. пед. инст., 103, 5 (1955). [3] Л. М. Глускин, Изв. АН СССР, сер. матем., 22
439 (1958). [4] Л. М. Глускин, Матем. сборн., 47 (89), № 1, 111 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ГИДРОМЕХАНИКА

Э. И. АНДРИАНКИН

СХОДЯЩАЯСЯ ВОЛНА В ПЛАСТИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 15 XI 1959)

Задача о взрыве в пластической уплотняемой среде исследовалась К. С. Компанейцем в работе [1]. В этой работе был принят упрощенный закон уплотнения, что позволило получить простые формулы для закона движения фронта расходящейся сферической волны.

Используя аналогичный закон уплотнения (будем предполагать, что при любом давлении, отличном от нуля, плотность среды достигает предельного значения $\rho_* > \rho_0$), мы рассмотрим задачу о сходящейся пластической волне, которую можно сформулировать так.

Пусть в момент времени $t = \tau_0$ на свободной границе сферического слоя с начальным внешним радиусом a_0 возникает давление, изменяющееся по заданному закону $P = P_0 F(t/\tau_0)$ (в более общем случае можно считать $F = F(t/\tau_0, x)$). Давление на внутренней поверхности сферического слоя с начальным радиусом b_0 равно нулю. В момент приложения давления по веществу начинает распространяться ударная волна.

Будем считать, что за фронтом среда несжимаема $\rho_\Phi = \rho_* > \rho_0$ и выполняется условие пластичности

$$\sigma_r - \sigma_\theta = k + m(\sigma_r + 2\sigma_\theta), \tag{1}$$

в котором k и m предполагаются известными постоянными, σ_r и $\sigma_\theta = \sigma_\varphi$ — главные напряжения. Индексом ф отмечены значения величин на фронте волны. Предположим также, что начальная плотность вещества в сферическом слое зависит от радиуса $\rho_0 = \rho_0(r_0)$.

Задачу будем решать в переменных Лагранжа, в которых уравнения неразрывности и движения запишутся так:

$$\frac{\partial r}{\partial r_0} = \frac{r_0^2 \rho_0(r_0)}{r^2 \rho}, \tag{2}$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial r}{\partial r_0}\frac{\partial \sigma_r}{\partial r_0} - \frac{2(\sigma_r - \sigma_\theta)}{r}. \tag{3}$$

здесь $u = \partial r/\partial t = \dot{r}$; t — время; r и r_0 — текущая и начальная координаты частиц.

Используя (1) и (2), уравнение (3) можно привести к виду

$$\frac{\partial}{\partial r_0}\left[r^\alpha \left(\frac{k}{3m} - P\right)\right] = \rho_0 (r_0) r_0^2 r^{\alpha-2} \frac{\partial u}{\partial t}, \tag{4}$$

$$\alpha = -\frac{6m}{2m+1} \leqslant 0, \quad P = -\sigma_r.$$

Граничными условиями для уравнений (2) и (4) служат законы сохранения на фронте волны, равенство давлений на свободной поверхности $b_0 = a_0$ и условие непрерывности текущего радиуса

$$\begin{gathered} P_\Phi = \rho_0(R)\varepsilon_\Phi \dot{R}^2, \qquad u_\Phi = \varepsilon_\Phi \dot{R}, \quad r_\Phi = R = r_0, \\ P(a_0, t) = P_0 F(t/\tau_0), \quad \varepsilon_\Phi = 1 - \rho_0/\rho_*. \end{gathered} \tag{5}$$

Введем безразмерные величины

$$a = a_*/a_0, \quad b = b_*/a_0, \quad x = R/a_0, \quad s = r_0/a_0, \quad \bar{r} = r/a_0,$$
$$\bar{\rho} = \rho/\rho_*, \quad \varkappa = k/3mP_0, \quad \bar{k} = k/P_0, \quad \tau = t/\tau_0, \quad \bar{u} = \partial\bar{r}/\partial\tau, \qquad (6)$$
$$dx/d\tau = -\sqrt{y}, \quad y = \rho_*\dot{R}^2/P_0, \quad \tau_0 = a_0\sqrt{\rho_*/P_0},$$

где a_* и b_* — внешний и внутренний радиусы сферического слоя в мо мент времени t.

Интегрируя (2) с учетом условий (5), найдем

$$\bar{r}^3 = x^3 + 3\int_x^s \bar{\rho}_0(s)\, s^2 ds, \qquad a^3 = x^3 + 3\int_x^1 \bar{\rho}_0 s^2 ds,$$
$$\bar{u} = -\frac{\lambda(x)}{\bar{r}^2}, \qquad \lambda = \varepsilon_\Phi x^2\sqrt{y(x)}, \qquad \varepsilon_\Phi = 1 - \bar{\rho}_0(x). \qquad (7)$$

Интегрируя уравнение (4) с учетом (7), получим

$$\bar{r}^\alpha\bar{p} = \varkappa(\bar{r}^\alpha - x^\alpha) + x^\alpha\bar{P}_\Phi - \frac{d\lambda}{dx}\sqrt{y}\int_x^s \bar{\rho}_0(s)\,\bar{r}^{\alpha-4}s^2 ds + 2\lambda^2\int_x^s \bar{\rho}_0\,\bar{r}^{\alpha-7}s^2 ds,$$

$$\bar{P}_\Phi = \bar{\rho}_0(x)\,\varepsilon_\Phi y, \qquad \alpha \neq 0. \qquad (8)$$

Если известен закон движения фронта волны, то по формулам (7) (8) можно найти распределение давления и скорости во всей област $x \leqslant s \leqslant 1$.

Обыкновенное дифференциальное уравнение для скорости фронта вол ны получается из (8), если использовать условие на свободной поверх ности. Предполагая еще $\rho_0 = \rho_1 s^n$, когда вычисляются все интегралы равенствах (7) и (8), окончательно найдем

$$\frac{dz}{dx} = K(x)z + N(x,\tau), \qquad \frac{d\tau}{dx} = -\frac{x^2\varepsilon(x)}{\sqrt{\varepsilon_1 z}}, \quad \tau = 1, \quad x = z = 1. \qquad (9)$$

Здесь

$$z = \frac{yx^4\varepsilon^2}{\varepsilon_1}, \quad \varepsilon = 1 - \beta x^n, \quad \varepsilon_1 = 1 - \beta, \quad \rho_0(a_0) = \beta\rho_*,$$
$$K = \frac{4(\alpha-1)x^2\varepsilon\,(a^{\alpha-4} - x^{\alpha-4})}{(\alpha-4)(a^{\alpha-1} - x^{\alpha-1})} + \frac{2\beta(\alpha-1)x^{n+\alpha-2}}{a^{\alpha-1} - x^{\alpha-1}},$$
$$a = \left[x^3 + \frac{3\beta(1-x^{n+3})}{n+3}\right]^{1/3},$$
$$N = \frac{2\beta(\alpha-1)x^2\varepsilon[\delta_1 - a^\alpha F(\tau, x)]}{\varepsilon_*(a^{\alpha-1} - x^{\alpha-1})}, \qquad \delta_1 = \varkappa(a^\alpha - x^\alpha).$$

Для интегрирования уравнения (9) необходимо знать его асимптоти ку при $x \to 0$ и значение производной dz/dx в точке $x = 1$.

После ряда вычислений найдем

$$3\left(\frac{dz}{dx}\right)_1 = 4\varepsilon_1 + 8 - 2\sqrt{\varepsilon_1}\left(\frac{dF}{d\tau}\right)_1 + \frac{2}{\varepsilon_1\beta}\left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_1 + \delta_2, \quad \delta_2 = 2\alpha\beta(\varkappa - 1); \qquad (10)$$
$$\lim_{x\to 0}\tau = A, \quad z = B_1 x^{4(\alpha-1)/(\alpha-4)} + \ldots \quad (x \to 0,\ n > 0); \qquad (11)$$
$$z = B_2 x^\omega + \ldots, \qquad \omega = \frac{2(\alpha-1)[2\varepsilon_1 - \beta(\alpha-4)]}{\alpha-4} \quad (n = 0,\ \alpha \leqslant 0). \qquad (12)$$

Однако, если внешнее давление падает очень быстро, то волна мо жет остановиться, не дойдя до центра.

Уравнения (8) и (9) справедливы в случае $\alpha \neq 0$; если же $m = 0$, то условие пластичности преобразуется к виду $\sigma_r - \sigma_\theta = k$ и решение дается теми же уравнениями, в которых надо положить

$$\alpha = 0, \quad \delta_1 = 2\bar{k} \ln (x/a), \quad \delta_2 = -4\beta\bar{k}.$$

Заметим еще, что уравнения (9) описывают также решение задачи о схлопывании сферического слоя несжимаемого пластического вещества. В этом случае надо положить

$$\bar{r}^3 = s^3 + x^3 - b_0^3, \quad x = b, \quad \bar{P}_\Phi = 0, \quad z = yx^4, \tag{13}$$

$$k = \frac{4(\alpha-1)x^2(a^{\alpha-4} - x^{\alpha-4})}{(\alpha-4)(a^{\alpha-1} - x^{\alpha-1})}, \quad N = \frac{2(\alpha-1)x^2[\delta_1 - a^\alpha F]}{a^{\alpha-1} - x^{\alpha-1}}.$$

Асимптотическое решение и в этих случаях дается формулой (11). Граничными условиями для этой задачи будут при $\tau = 1$ $x = b_0$, $y = 0$ или $y = y_0$, когда движение жидкости существует уже в начальный момент. Последний случай может реализоваться, например, если сферический слой уплотняемого вещества был сжат внешним давлением до пре-

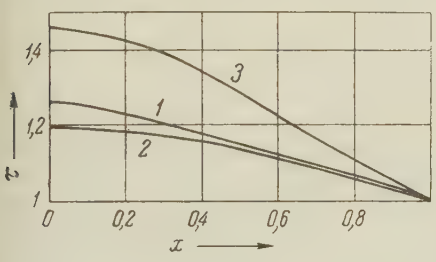


Рис. 1

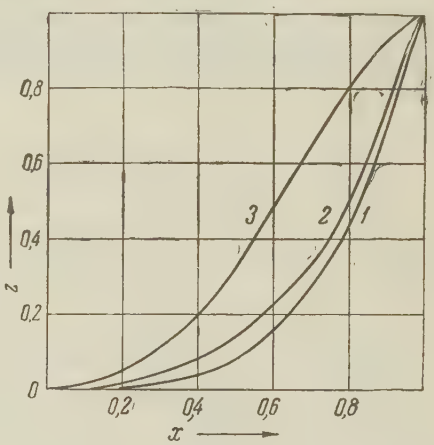


Рис. 2

дельного состояния $\rho_\Phi = \rho_*$; тогда после исчезновения ударной волны (на границе с пустотой) сжатое вещество продолжает схлопываться как несжимаемое.

На рис. 1 и 2 приведены результаты численного интегрирования уравнений (8). Кривая *1* соответствует решению задачи для значений параметров: $F = t^{-1,2}$, $\varepsilon_* = 0,1$, $n = 0$, $\varkappa = -0,1$, $\alpha = -1$; кривая *2* для $F = t^{-3}$, $\varepsilon_* = 0,1$, $n = 0$, $\bar{k} = -0,1$, $\alpha = 0$; кривая *3* для $F = 1$, $\varepsilon_* = 0,2$, $n = 1$, $\beta = 0,8$, $\varkappa = -0,01$, $\alpha = -1$. (В случае постоянного внешнего давления или $F = F(x)$ уравнения (8) интегрируются в квадратурах.)

Из численного расчета можно определить значения коэффициентов A и B в асимптотике (11) и (12). В случае *2* $A \approx 0,44$, $B \approx 1,195$, $\omega = 1,9$; в случае *3* $A \approx 0,166$; $B \approx 1,464$; $\omega = 1,6$.

Зная поведение решения при $x \to 0$, можно исследовать концентрацию энергии в центре. Энергия в единице объема складывается из кинетической энергии, диссипированной энергии на фронте волны и диссипированной энергии за счет работы сил пластической деформации; поэтому

$$\int_a^1 a^2 F da = \frac{1}{2}\int_x^1 \bar{\rho}_0(s)\,\bar{u}^2 s^2 ds + \frac{1}{2}\int_x^1 \varepsilon_\Phi P_\Phi s^2 ds + \\ + 2\int_1^\tau \left[\int_x^1 \frac{(\bar{\sigma}_r - \bar{\sigma}_\theta)(1-\varepsilon_\Phi)\bar{u}s^2 ds}{\bar{r}}\right] d\tau. \tag{14}$$

Изучая поведение этих интегралов при $x \to 0$ и $s \to 0$, можно установить, что конечная концентрация энергии в центре происходит только в случае

схлопывания сферического слоя несжимаемой жидкости (второй интеграл в (14) отсутствует) при условии $n = mk = 0$ ($\bar{k}$ произвольно). В остальных случаях все интегралы (14) сходятся, что означает уменьшение кумуляции энергии в центре.

Аналогично изложенному выше можно решить задачу в предположении о переменном уплотнении вещества в зависимости от амплитуды давления на фронте волны ([2]). Однако, так же как и в работах ([3], [4]), и в этом случае пришлось бы решать интегро-дифференциальное уравнение для скорости фронта ударной волны.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступил
13 XI 19

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. С. Компанеец, ДАН, **109**, № 1 (1956). [2] А. Н. Ромашев, В. Н. Родионов, А. П. Сухотин, ДАН, **123**, № 4 (1958). [3] Х. А. Рахматулин, Л. И. Степанова, Сборн. Вопросы теории разрушения горных пород действием взрыва, Изд. АН СССР, 1958. [4] Э. И. Андрианкин, В. П. Корявов, ДАН, **128**, № 2 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ГИДРОМЕХАНИКА

М. И. КИСЕЛЕВ и Н. И. КОЛОСНИЦЫН

К РАСЧЕТУ НАКЛОННЫХ УДАРНЫХ ВОЛН В МАГНИТНОЙ ГАЗОДИНАМИКЕ

(*Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 11 XII 1959*)

Тангенциальная компонента магнитного поля за фронтом наклонной ударной волны определяется из кубического уравнения, которое в обозначениях ([1]) запишется в виде

$$h_{2y}^3 + h_{1y}\left[1 - (2-k)\left(1-\frac{u_{1x}^2}{V_{1x}^2}\right)\right]h_{2y}^2 + \rho_1\left(1-\frac{u_{1x}^2}{V_{1x}^2}\right)(V_{1x}^2 - a_{1Mx}^2)(k+1)h_{2y} -$$

$$-(k+1)V_{1x}^2 h_{1y}\rho_1\left(1-\frac{u_{1x}^2}{V_{1x}^2}\right) = 0. \qquad (1)$$

Интенсивность скачка определяется числом Маха $M_{Mx} = u_x/V_x$ и размерным параметром $V_x^2 - a_{Mx}^2$, задающими скорость сигнала, а следовательно, и вероятность передачи информации в направлении, перпендикулярном фронту волны ([2]); величина параллельной фронту компоненты скорости u_{1y} на скачок поля не влияет. Кубические уравнения для определения скоростей u_{2x}, u_{2y} и плотности ρ_2 за фронтом получаются из (1) линейными и дробно-линейными подстановками:

$$h_{2y} = \frac{\rho_1 u_{1x}}{h_x}(u_{2y} - u_{1y}) + h_{1y}, \qquad (2)$$

$$h_{2y} = h_{1y}\frac{\rho_1 u_{1x}^2 - h_x^2}{\rho_1 u_{1x}u_{2x} - h_x} = \frac{1 - u_{1x}^2/V_{1x}^2}{1 - \frac{u_{1x}}{V_{1x}}\frac{u_{2x}}{V_{1x}}}h_{1y}, \qquad (3)$$

$$h_{2y} = h_{1y}\rho_2\frac{\rho_1 u_{1x}^2 - h_x^2}{\rho_1^2 u_{1x}^2 - h_x^2\rho_2} = \frac{1 - u_{1x}^2/V_{1x}^2}{1 - \frac{u_{1x}^2}{V_{1x}^2}\frac{\rho_1}{\rho_2}}h_{1y}. \qquad (4)$$

Та ветвь корней этих кубических уравнений, которая, будучи представлена формулой Кардана ([3]) имеет положительную мнимую часть, описывает ускоренные ударные волны, переходящие при устремлении поля к нулю в наклонные ударные волны немагнитной газодинамики. Замедленные ударные волны, исчезающие в перпендикулярных полях, описываются ветвью корней с отрицательной мнимой частью. При $M_{Mx} = 1$ решением уравнения (1) является $h_{2y} = -h_{1y}$ — вращательный разрыв.

На рис. 1 сплошной линией дана зависимость u_{2y} от u_{2x}, представляющая ударную поляру сильного семейства для частного случая набегающего потока, нормального к фронту; энергия магнитного поля больше или равна внутренней энергии и кинетической энергии газа. Верхняя половина ударной поляры соответствует изменениям наклона поля от 0

до $\pi/2$ или от π до $^3/_2\pi$, нижняя — соответственно от $\pi/2$ до π или от $^3/_2\pi$ до 2π.

В то время как поле (рис. 2) за фронтом меняется монотонно, зависимость u_{2y} от u_{2x} имеет характер горба, вершина которого соответствует определенному «резонансному» наклону магнитного поля.

Если набегающий поток имеет компоненту скорости вдоль фронта,

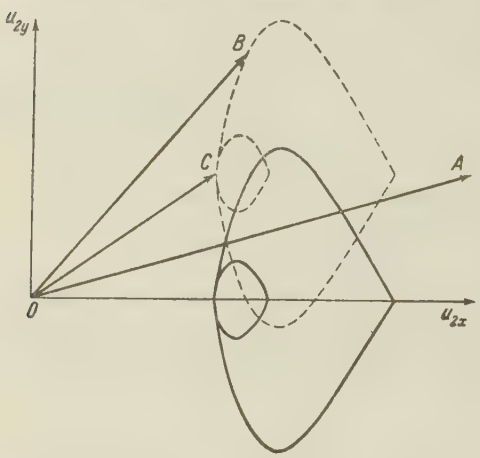


Рис. 1

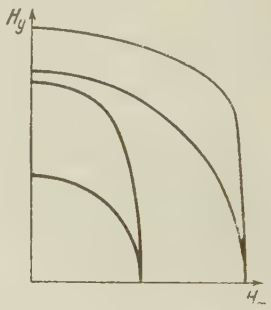


Рис. 2

то поляра скоростей смещается на величину этой компоненты в соответствующем направлении по оси u_y. На рис. 1 смещенная поляра представлена пунктиром. Вектор $\overrightarrow{OA}$ дает направление набегающего потока, вектор $\overrightarrow{OB}$ — направление потока за фронтом, вектор $\overrightarrow{OC}$ — направление потока за фронтом в отсутствие магнитного поля.

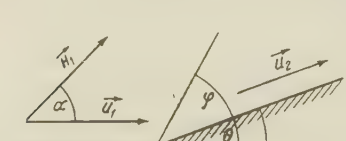


Рис. 3

Очевидно, что при решении задачи о поршне, столкновении наклонных ударных волн и отражении их от стенки наиболее интересны режимы в окрестности «резонансного» наклона поля. В частности, образование некоторых типов протуберанцев возле солнечных пятен, возможно, удастся объяснить как ный» или близкий к «резонансному» выброс массы газа за фронтом ударной волны.

Полученные выше результаты можно применить и к составлению номограммы для расчета обтекания клина идеально проводящим сверхзвуковым потоком ([4]).

Зададим скорость потока u_1 и поле **H**, наклоненное на угол α к потоку, а также угол поворота потока за фронтом θ (рис. 3), и определим угол наклона фронта φ и скорость за фронтом. Для этого, варьируя u_{1x} при $u_{1y}=0$ и заданном модуле поля, строим семейство поляр. Второе семейство кривых номограммы получим, соединяя точки поляр, соответствующие оди-

Рис. 4

ковому наклону поля к потоку (рис. 4). Меняя угол β при постоянном α, дбираем такое γ, что соответствующая величине этого угла линия равного клона пересекается прямой, проведенной из точки $A\ (0, -u_1 \sin\beta)$ д углом $\delta = \beta + \theta$, в точке, через которую проходит поляра, отвечаю-ая $u_{1x} = u_1 \cos\beta$. Полученный вектор $\overrightarrow{AB}$ дает скорость за фронтом удар-й волны, наклон которого φ при этом равен β. Остальные параметры за онтом после этого легко определяются.

Для перпендикулярной волны скачок температур и энтропии легко полу-ть в явном виде, пользуясь результатами [1]

$$T_2 - T_1 = \frac{(k-1)}{R}\mu\left\{\frac{u_1^2}{2} + V_1^2\frac{2k-1}{k+1} + \frac{a_{1M}^2}{2}\left[\frac{k+1}{2-k} - \frac{a_{1M}^2}{u_1^2} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \sqrt{1 + 4\frac{2-k}{k+1}\frac{u_1^2V^2}{a_{1M}^4}\left(\frac{k+1}{2-k} + 4\frac{a_{1M}^2}{u_1^2}\right)}\right]\right\}; \qquad (5)$$

$$S_2 - S_1 = c_v\left\{\ln\left[1 - \frac{h_2^2 - h_1^2}{2p_1} + \frac{p_1u_1(u_1 - u_2)}{p_1}\right] - k\ln\frac{u_1}{u_2}\right\} \qquad (6)$$

$_2$ и p_2 см. [1]).

При $k = 2$ выражения значительно упрощаются:

$$T_2 - T_1 = \frac{\mu}{R}\left(\frac{u_1^2}{2} + V_1^2 - \frac{5}{2}\frac{a_{1M}^4}{u_1^2}\right); \qquad (7)$$

$$S_2 - S_1 = c_v\left\{\ln\left[1 - \frac{h_1^2}{2p_1}\left(2\frac{u_1^4}{a_{1M}^4} - 1\right) + \frac{p_1u_1^2}{p_1}\left(1 - \frac{a_{1M}^2}{u_1^2}\right) - 2\ln\frac{a_{1M}^2}{u_1^2}\right\},\right.$$

десь $a_M^2 = \frac{2c^2 + u^2 + 2V^2}{3}$.

Величина скачка убывает с ростом поля при неизменных остальных раметрах, так как в этом случае перед фронтом возрастает газомаг-итная скорость звука $c_M = \sqrt{c^2 + V^2}$ и число Маха $M = u/c_M$ стремит-я к единице; этим же объясняется растягивание поляры скоростей вдоль си u_x. При значении поля $h = \sqrt{\rho(u^2 - c^2)}$ разрыв превращается в сла-ый. Это иллюстрирует геометрическая интерпретация, данная для пер-ендикулярной ударной волны в [1].

В заключение приносим благодарность проф. К. П. Станюковичу за росмотр рукописи и обсуждение результатов данной работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. И. Киселев, ДАН, 126, № 3, 524 (1959). [2] L. Brillouin, Science nd Information Theory, N.Y., 1956. [3] И. Н. Бронштейн, К. А. Семендяев, правочник по математике, М., 1954. [4] М. Н. Коган, Прикл. матем. и мех., 23, в. 1, (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ГИДРОМЕХАНИКА

В. В. СЫЧЕВ

О ГИПЕРЗВУКОВОМ ОБТЕКАНИИ ТОНКИХ ТЕЛ ПРИ БОЛЬШИХ УГЛАХ АТАКИ

(*Представлено академиком А. А. Дородницыным 6 VIII 1959*)

1. Исходным предположением теории малых возмущений при гиперзвуковых скоростях полета является, как известно, предположение о малости углов наклона поверхности обтекаемого тела к направлению невозмущенного потока. В соответствии с этим требованием должны быть малы как относительная толщина тела, так и угол его атаки. При выполнении этих условий имеет место известная аналогия с неустановившимися движениями газа (закон плоских сечений), впервые обоснованная в работах ([1], [2]), а также закон подобия для течений около тел с одинаковым законом распределения толщин ([3]). В настоящей работе дается обобщение теории малых возмущений на случай обтекания тонких тел при больших углах атаки. Полученные результаты устанавливают обобщенный закон плоских сечений и закон подобия для течений газа около тел, поперечные размеры которых существенно меньше их длины.

2. Рассмотрим тонкое или удлиненное тело, помещенное в равномерный сверхзвуковой поток под углом атаки α. Пусть наибольший поперечный размер этого тела d, его длина l. В качестве исходного предположения примем, что

$$\delta = \frac{d}{l} \ll 1. \tag{1}$$

Число M_∞ невозмущенного потока будем предполагать существенно большим единицы, так что имеет место одно из условий:

$$M_\infty \delta \sim 1 \quad \text{или} \quad M_\infty \delta \gg 1. \tag{2}$$

Рассмотрим течение в узкой области, примыкающей к поверхности тела, поперечные размеры которой порядка поперечных размеров тела. При малых углах атаки ($\alpha \sim \delta$) в эту область, очевидно, может быть включено все поле течения между ударной волной и телом. При больших углах атаки вне этой области будет лежать лишь слабо возмущенная часть потока, не оказывающая влияния на остальное поле течения в силу гиперзвукового характера поперечного потока ($M_\infty \sin\alpha \gg 1$). Таким образом, и в случае больших углов атаки задача обтекания сводится к исследованию течения в малой окрестности тела. Это обстоятельство приводит к возможности ее приближенного аналитического исследования.

3. Выберем декартову систему координат (x, y, z), ось z которой совпадает с осью тела, а вектор скорости невозмущенного потока лежит в плоскости $x - 0$, и введем безразмерные независимые переменные

$$\bar{x} = \frac{x}{d}, \quad \bar{y} = \frac{y}{d}, \quad \bar{z} = \frac{z}{l}. \tag{3}$$

Безразмерные искомые функции определим следующим образом:

$$\bar{u} = \frac{u}{V_\infty \sin\alpha}, \quad \bar{v} = \frac{v}{V_\infty \sin\alpha}, \quad \bar{w} = \frac{w}{V_\infty \cos\alpha}, \quad \bar{p} = \frac{p}{\rho_\infty V_\infty^2 \sin^2\alpha}, \quad \bar{\rho} = \frac{\rho}{\rho_\infty}, \tag{4}$$

u, v, w — составляющие вектора скорости течения; p — давление; плотность; индекс ∞ относится к величинам в невозмущенном по-е. Преобразование переменных, как видно, основано на том факте, поперечные скорости должны быть пропорциональны поперечной ско-сти невозмущенного потока, а коэффициент давления на поверхности а пропорционален ее квадрату.

Система дифференциальных уравнений газовой динамики в этих пе-менных примет вид:

$$\begin{gathered}
\bar{u}\frac{\partial\bar{u}}{\partial\bar{x}} + \bar{v}\frac{\partial\bar{u}}{\partial\bar{y}} + \delta\operatorname{ctg}\alpha\,\bar{w}\frac{\partial\bar{u}}{\partial\bar{z}} = -\frac{1}{\bar{\rho}}\frac{\partial\bar{p}}{\partial\bar{x}},\\
\bar{u}\frac{\partial\bar{v}}{\partial\bar{x}} + \bar{v}\frac{\partial\bar{v}}{\partial\bar{y}} + \delta\operatorname{ctg}\alpha\,\bar{w}\frac{\partial\bar{v}}{\partial\bar{z}} = -\frac{1}{\bar{\rho}}\frac{\partial\bar{p}}{\partial\bar{y}},\\
\bar{u}\frac{\partial\bar{w}}{\partial\bar{x}} + \bar{v}\frac{\partial\bar{w}}{\partial\bar{y}} + \delta\operatorname{ctg}\alpha\,\bar{w}\frac{\partial\bar{w}}{\partial\bar{z}} = -\delta\operatorname{tg}\alpha\frac{1}{\bar{\rho}}\frac{\partial\bar{p}}{\partial\bar{z}},\\
\bar{u}\frac{\partial\bar{p}}{\partial\bar{x}} + \bar{v}\frac{\partial\bar{p}}{\partial\bar{y}} + \delta\operatorname{ctg}\alpha\,\bar{w}\frac{\partial\bar{p}}{\partial\bar{z}} + \bar{\rho}\left(\frac{\partial\bar{u}}{\partial\bar{x}} + \frac{\partial\bar{v}}{\partial\bar{y}} + \delta\operatorname{ctg}\alpha\frac{\partial\bar{w}}{\partial\bar{z}}\right) = 0,\\
\bar{u}\frac{\partial}{\partial\bar{x}}\left(\frac{\bar{p}}{\bar{\rho}^{\gamma}}\right) + \bar{v}\frac{\partial}{\partial\bar{y}}\left(\frac{\bar{p}}{\bar{\rho}^{\gamma}}\right) + \delta\operatorname{ctg}\alpha\,\bar{w}\frac{\partial}{\partial\bar{z}}\left(\frac{\bar{p}}{\bar{\rho}^{\gamma}}\right) = 0,
\end{gathered} \tag{5}$$

γ — отношение удельных теплоемкостей газа.

Все безразмерные искомые функции, независимые переменные и производные в этой системе мы будем предполагать имеющими порядок единицы.

Рассмотрим граничные условия. Используя известные соотношения поверхности сильного разрыва

$$\bar{z} = \bar{s}(\bar{x}, \bar{y}) \tag{6}$$

водя безразмерные переменные (3), (4), получим:

$$\begin{gathered}
\operatorname{ctg}\alpha\,\bar{w} = \operatorname{ctg}\alpha + o(\delta),\\
(1-\bar{v})\frac{\partial\bar{s}}{\partial\bar{x}} + \bar{u}\frac{\partial\bar{s}}{\partial\bar{y}} = 0,\\
\bar{u}\frac{\partial\bar{s}}{\partial\bar{x}} + \bar{v}\frac{\partial\bar{s}}{\partial\bar{y}} = \delta\operatorname{ctg}\alpha + \frac{\gamma-1}{\gamma+1}\left(\frac{\partial\bar{s}}{\partial\bar{y}} - \delta\operatorname{ctg}\alpha\right) +\\
+ \frac{2}{\gamma+1}\frac{1}{M_\infty^2\sin^2\alpha}\frac{(\partial\bar{s}/\partial\bar{x})^2 + (\partial\bar{s}/\partial\bar{y})^2}{\partial\bar{s}/\partial\bar{y} - \delta\operatorname{ctg}\alpha} + o(\delta)^2,
\end{gathered} \tag{7}$$

$$= -\left[\left(\frac{\partial\bar{s}}{\partial\bar{x}}\right)^2 + \left(\frac{\partial\bar{s}}{\partial\bar{y}}\right)^2\right]\left(\frac{\partial\bar{s}}{\partial\bar{y}} - \delta\operatorname{ctg}\alpha\right)\left[\bar{u}\frac{\partial\bar{s}}{\partial\bar{x}} - (1-\bar{v})\frac{\partial\bar{s}}{\partial\bar{y}}\right] + \frac{1}{\gamma M_\infty^2\sin^2\alpha} + o(\delta)^2,$$

$$\bar{\rho} = \left[\frac{\gamma-1}{\gamma+1} + \frac{2}{\gamma+1}\frac{1}{M_\infty^2\sin^2\alpha}\frac{1}{(\partial\bar{s}/\partial\bar{y} - \delta\operatorname{ctg}\alpha)^2}\right]^{-1} + o(\delta)^2.$$

Граничное условие на поверхности тела, форму которой зададим в е

$$\bar{z} = \bar{T}(\bar{x}, \bar{y}), \tag{8}$$

ет

$$\bar{u}\frac{\partial\bar{T}}{\partial\bar{x}} + \bar{v}\frac{\partial\bar{T}}{\partial\bar{y}} = \delta\operatorname{ctg}\alpha\,\bar{w}. \tag{9}$$

4. Упростим полученные соотношения, воспользовавшись исходными ложениями (2), (1). Из третьего уравнения системы (5) и первого раничных условий (7) следует справедливость этого соотношения для

всего поля течения. Тогда, отбрасывая величины второго порядка м
лости в уравнениях (5), получим приближенную систему вида *

$$\bar{u}\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{x}} + \bar{v}\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{y}} + \delta \operatorname{ctg}\alpha \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{z}} = -\frac{1}{\bar{\rho}}\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{x}},$$

$$\bar{u}\frac{\partial \bar{v}}{\partial \bar{x}} + \bar{v}\frac{\partial \bar{v}}{\partial \bar{y}} + \delta \operatorname{ctg}\alpha \frac{\partial \bar{v}}{\partial \bar{z}} = -\frac{1}{\bar{\rho}}\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{y}},$$

$$\bar{u}\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \bar{x}} + \bar{v}\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \bar{y}} + \delta \operatorname{ctg}\alpha \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \bar{z}} + \bar{\rho}\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{x}} + \frac{\partial \bar{v}}{\partial \bar{y}}\right) = 0, \quad (1$$

$$\bar{u}\frac{\partial}{\partial \bar{x}}\left(\frac{\bar{p}}{\bar{\rho}^{\gamma}}\right) + \bar{v}\frac{\partial}{\partial \bar{y}}\left(\frac{\bar{p}}{\bar{\rho}^{\gamma}}\right) + \delta \operatorname{ctg}\alpha \frac{\partial}{\partial \bar{z}}\left(\frac{\bar{p}}{\bar{\rho}^{\gamma}}\right) = 0.$$

Граничное условие на поверхности тела принимает вид

$$\bar{u}\frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{x}} + \bar{v}\frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{y}} = \delta \operatorname{ctg}\alpha. \quad (1$$

При малых углах атаки ($\alpha \sim \delta$) соотношения (10), (11) и (7) перех
дят в уравнения и граничные условия обычной теории малых возмущ
ний (4). При больших углах атаки ($\alpha \sim 1$) в граничных условиях (
наряду с членами порядка δ^2 должны быть также отброшены чле
порядка $1/M_{\infty}^2 \sin^2\alpha$, которые, в силу условий (2), имеют тот же и
еще более высокий порядок малости.

Интегрирование (10) с краевыми условиями (11) и (7) дает прибл
женное решение поставленной выше задачи. Заметим, что отношен
отброшенных членов к оставленным во всех соотношениях имеет втор
порядок малости, что обеспечивает достаточно высокую степень прибл
жения к точному решению (подобно тому как это имеет место в обы
ной теории малых возмущений гиперзвукового потока).

5. Формальной заменой независимой переменной z на переменну
времени

$$t = \frac{z}{V_{\infty}\cos\alpha} \quad (1$$

получим систему дифференциальных уравнений и граничных услови
решение которой соответствует неустановившемуся движению газа
плоскости $z = \text{const}$, обусловленному действием расширяющегося и пер
мещающегося поршня. Форма поршня определяется при этом формой п
перечного сечения тела, закон его расширения — законом распределен
площадей поперечных сечений по длине тела, а скорость перемещения
углом атаки тела. Этой аналогией устанавливается обобщенный зак
плоских сечений, согласно которому возмущения, вносимые тонким
лом, движущимся с гиперзвуковой скоростью, в основном сводятся
смещению частиц газа в плоскостях, перпендикулярных оси тела.

6. Соотношения (6), (8), (10), (11) содержат два параметра

$$k_{\delta} = \delta \operatorname{ctg}\alpha, \quad k_{M} = M_{\infty}\sin\alpha. \quad (1$$

Это доказывает справедливость закона подобия, согласно которому
чения около тел с одинаковым законом распределения площадей и фо
поперечных сечений будут подобны, т. е. все безразмерные функ
($\bar{u}$, $\bar{v}$, $\bar{p}$, $\bar{\rho}$) в соответствующих точках течений ($\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$) равны, е
параметры подобия k_{δ} и k_{M} для всех случаев имеют одно и то
значение.

---

* Составляющая скорости $\bar{w}$, если это необходимо, может быть определе а
помощи уравнения Бернулли.

7. Система (10) при больших α содержит малый параметр k_δ, и ее иближенное интегрирование в этом случае можно вести методом по-едовательных приближений. Исходное (нулевое) приближение при рм сводится к точному решению задачи обтекания плоских контуров перечных сечений тела гиперзвуковым потоком с числом $M_{n\infty} = M_\infty \sin\alpha$. альнейшие итерации будут, конечно, приводить к линейным уравне-иям.

В заключение заметим, что решение (10) при краевых условиях (7) и 1) не зависит от числа M_∞. если $\alpha \sim 1$. Это указывает на то, что родинамические характеристики тонких тел при больших углах атаки раздо раньше, чем при малых α, достигают своего гиперзвукового ределa, соответствующего числу $M_\infty \to \infty$.

Поступило
31 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. D. Hayes, Quart. Appl. Math., 5, № 1 (1947). [2] А. А. Ильюшин, икл. матем. и мех., 20, в. 6 (1956). [3] H. S. Tsien, J. Math. Phys., 25, № 3 (1946). M. D. Van Dyke, JAS Prepr. № 416 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ФИЗИКА

В. А. БОРГМАН, И. А. ЖМЫРЕВА, В. В. ЗЕЛИНСКИЙ и В. П. КОЛОБКОВ

ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ГАЛОГЕНОВ НА ВЕРОЯТНОСТЬ ПЕРЕХОДА В МЕТАСТАБИЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ И ВЕРОЯТНОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЭТОГО СОСТОЯНИЯ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 26 X 1959)

В работах ([1-5]) есть указание на то, что галогены увеличивают вероятности интеркомбинационных переходов. В ([6]) было показано, что присутствие солей йодистоводородной кислоты в твердых спиртовых растворах некоторых люминесцирующих соединений ведет к резкому возрастанию абсолютных выходов фосфоресценции ($q_{\text{фосф}}$). Этот факт был интерпретирован как прямое доказательство высказывавшихся ранее предположений ([7,8]) о том, что тушение флуоресценции йодидами сводится к увеличению вероятности перехода возбужденных молекул в метастабильное состояние.

Целью настоящей работы является, с одной стороны, показать на более ярких примерах, что действие тушителей типа галогенидов на флуоресценцию органических соединений сводится к увеличению вероятности перехода возбужденных молекул в метастабильное состояние (r) и, с другой стороны, исследовать влияние этих тушителей на вероятности переходов из метастабильного состояния в основное без излучения (q_2) и с излучением (π).

Как указывалось в ([6]), повышение $q_{\text{фосф}}$ под действием йодидов возможно у тех соединений, у которых увеличение r под действием йода достаточно сильно превышает увеличение q_2. В предлагаемой работе, помимо солей йодистоводородной кислоты, в качестве тушителей были использованы бромиды — можно было предполагать, что бромиды, являющиеся более слабыми тушителями, будут меньше увеличивать q_2, вследствие чего изменение π будет меньше маскироваться тушением на метастабильном уровне, и действие тушителя на π будет более очевидно. Кроме того, для достижения более высоких $q_{\text{фосф}}$ в одних случаях и более наглядного тушения фосфоресценции в других случаях в настоящем исследовании были применены концентрации йодидов более высокие, чем в ([6]).

В табл. 1 приведены величины абсолютных выходов флуоресценции $q_{\text{фл}}$ и фосфоресценции $q_{\text{фосф}}$ и скоростей затухания фосфоресценции v * при

---

* При наличии тушащих примесей закон затухания фосфоресценции значительно отклоняется от экспоненциального, причем относительная скорость изменения интенсивности с течением времени уменьшается. Как отмечал уже Мак-Клюр ([1]), этот экспериментальный факт нельзя считать неожиданным. При наличии в растворе посторонних примесей вероятность дезактивации возбужденных молекул, находящихся на разных расстояниях от молекул примеси, вообще говоря, различна. Поскольку на начальных стадиях высвечивания дезактивируются, в основном, молекулы, находящиеся вблизи тушителя, то скорость затухания на начальных стадиях больше, чем на далеких стадиях. Так как закон затухания при наличии примесей неэкспоненциален, то характеризовать скорость высвечивания при помощи τ фосфоресценции нельзя. В настоящей работе изменение длительности фосфоресценции характеризуется относительной скоростью затухания $v = \frac{dI}{dt} \cdot \frac{1}{I}$ $\tau_{\text{фосф}}$, полученным в результате аппроксимации участка кривой к экспоненте, в момент высвечивания, соответствующий 0,03—0,04 сек. после момента прекращения возбуждения.

определенных концентрациях солей йодисто- и бромистоводородных кисло в растворах органических веществ в метиловом спирте. Приведенные дан ные являются результатом усреднения 3—10 независимых измерений.

Таблица 1

№ вещества	Состав примесей	Конц. примесей, моль/л	$q_{сум.\ изл}$	$q_{фл}$	$q_{фосф}$	v, сек$^{-1}$	τ, сек.
I	—	—	0,75	0,68	0,07	0,77	1,30
	C_1	0,60	0,34	0,16	0,18	4,35	0,25
	C_2	2,35	0,35	0,02	0,30	9,0	0,11
	C_3	3,15	0,40	0,00	0,40	10,0	0,10
	C_4	4,3	0,78	0,50	0,28	8,3	0,12
II	—	—	0,06	0,03	0,03	0,77	0,30
	C_1	0,60	—	—	—	5,0	0,20
	C_2	2,35	0,16	0,00	0,16	5,0	0,20
	C_3	3,15	0,31	0,00	0,31	6,3	0,16
	C_4	4,3	0,27	0,01	0,26	7,7	0,13
III	—	—	0,41	0,10	0,30	0,97	1,03
	C_2	2,35	0,11	0,01	0,10	—	—
	C_4	4,3	0,71	0,01	0,70	4,76	0,21
IV	—	—	0,52	0,22	0,30	1,64	0,61
	$C_2/2$	1,65	—	—	—	5,0	0,20
	C_2	2,35	0,08	0,005	0,075	5,0	0,20
	C_4	4,3	0,50	0,03	0,47	10	0,10
V	—	—	0,52	0,40	0,12	1,64	0,61
	$C_2/4$	0,59	0,39	0,16	0,23	—	—
	$C_2/2$	1,2	0,34	0,04	0,30	2,2	0,45
	$C_2 \cdot 3/4$	1,8	0,45	0,03	0,42	—	—
	C_2		0,55	0,020	0,43	6,3	0,16
	C_3	3,15	0,51	0,00	0,51	12,5	0,08
	C_4	4,3	0,52	0,17	0,35	5,8	0,17
VI	—	—	0,70	0,00	0,70		$1,3 \cdot 10^{-4}$
VII	—	—	0,63	0,03	0,60		$1,4 \cdot 10^{-3}$
VIII	—	—	0,50	0,40	0,10	—	—
	$C_1/2$	0,60	—	—	0,20	—	—
	C_2	2,35	0,085	0,02	0,065	—	—
	C_3	3,15	0,02	0,00	0,02	—	—
IX	—	—	0,45	0,42	0,03	9,0	1,1
	C_1*	0,60	—	—	0,09	2,8	0,35
	C_2	2,35	—	—	0,125	5,0	0,2
	C_3	3,15	—	—	—	7,7	0,13
	C_4	4,3	0,25	0,17	0,08	4,3	0,22
X	—	—	0,65	0,00	0,65	2,1	0,48
	C_2	2,35	0,66	0,00	0,66	—	—
	C_3	3,15				6,7	0,15
	C_4	4,3	0,82	0,00	0,82	3,7	0,27

* В работе (6) допущена опечатка.

Примечание. I — 4-ацетиламино-N-метилфталимид; II — 4-ацетиламино-N-фенил фталимид; III — 3-ацетиламино-N-метилфталимид; IV — 3-метилацетиламино-6-ацетил амино-N-метилфталимид; V — 3,6-диацетиламино-N-метилфталимид; VI — 3-ацетиламино 6-йод-N-метилфталимид; VII — 3-ацетиламино-6-бром-N-метилфталимид; VIII — β-ацетил аминонафталин; IX — β-нафтиламин; X — кетон Михлера.

Обозначение для состава примесей: C_1=0,1 г/см^3; C_2= 0,1 г/см^3 KJ + + 0,25 г/см^3 NaJ; C_3= — 0,1 г/см^3 KJ + 0,25 г/см^3 NaJ + 0,20 г/см^3 йодистоводород ного циклогексиламина; C_4 = 0,15 г/см^3 LiBr + 0,15 г/см^3 NaBr + 0,20 г/см^3 броми стоводородного циклогексиламина.

Примененная методика измерения абсолютных выходов люминесценци при —180° описана в (6). Исследование затухания фосфоресценции произ водилось на установке Б. Я. Свешникова и П. И. Кудряшова, а малые дли тельности — на тауметре Н. А. Толстого и П. П. Феофилова *.

Применение высоких концентраций солей йодисто- и бромистоводород ных кислот потребовало одновременного введения в растворы нескольки солей каждой из кислот. Предварительно проведенный контрольный опы

* Авторы выражают глубокую признательность Б. Я. Свешникову, П. И. Кудряшову В. А. Архангельской и Т. К. Разумовой за предоставление возможности работать на ука занных установках и за помощь в работе.

казал, что различные соли одной и той же галогеноводородной кислоты изводят тождественное действие: при одной и той же молярной концен-ции они приводят к совершенно одинаковому действию на выходы лю-несценции и длительности фосфоресценции. Например, у вещества (I) дистый калий и йодистый натрий при концентрации $C = 0{,}6$ мол/л при-дят к понижению $q_{\text{сум. изл}}$ до 0,34 и к возрастанию $q_{\text{фосф}}$ до 0,18. В обоих слу-ях длительность фосфоресценции на начальной стадии затухания падает 0,25 сек.

Отсутствие дополнительных погрешностей измерения и осложняющих стоятельств, связанных с введением в растворы больших концентраций логенидов, доказывается следующим опытом. У нефосфоресцирующего мино-N-метилфталимида $q_{\text{фл}}$ в спирте при 180° равен 1. Добавление омидов в раствор этого вещества не вызывает появление фосфоресцен-и, и $q_{\text{фл}}$ остается равным 1. Т. е., если доля молекул, переходящих метастабильное состояние, не изменяется под действием галогенидов, величина измеренного выхода люминесценции также не изменяется.

Применение солей бромистоводородной кислоты и концентраций йоди-в более высоких, чем примененные в ([6]), позволило, прежде всего, лявить более резко выраженные случаи возрастания $q_{\text{фосф}}$ под влиянием шителей. При содержании в твердых спиртовых растворах бромидов и $C = 4{,}3$ моль/л во всех исследованных случаях наблюдалось увели-ние $q_{\text{фосф}}$. У вещества (IV) $q_{\text{фосф}}$ возрос более, чем в 1,5 раза, у ве-еств (V) и (IX) — почти в 3 раза, у (I) — в 4 раза и у (II) — почти на рядок. При этом в ряде случаев $q_{\text{фосф}}$ достигает высоких абсолютных ачений (например 0,82 у (X) и 0,70 у (III).

Падение $q_{\text{сум. изл}}$ наблюдается только у вещества (IX). Напротив, в ех случаях имеет место повышение $q_{\text{сум. изл}}$ (в 1,7 раза у (III) в 1,25 за у (X), в 4,5 раза у (II). В нескольких случаях наблюдается неиз-енность $q_{\text{сум. изл}}$ при введении бромидов (у (I), (IV) и (V)).

При введении в растворы органических веществ солей йодистоводо-дной кислоты возрастание $q_{\text{фосф}}$ было обнаружено в четырех случаях восьми исследованных. У (I) и (II) по мере увеличения концентрации шителя происходит возрастание $q_{\text{фосф}}$, и при $C = 3{,}15$ моль/л $q_{\text{фосф}}$ ановится равным 0,40 у (I) и 0,31 у (II), увеличиваясь, таким образом, 6 и 10 раз, соответственно. Возрастание $q_{\text{сум. изл}}$ в присутствии йоди-в получено только у (II).

Во всех случаях одновременно с возрастанием $q_{\text{фосф}}$ наблюдается льное уменьшение длительности фосфоресценции. При высоких $q_{\text{фосф}}$ и $_{\text{ум. изл}}$, наблюдаемых у многих веществ в присутствии брома, сокра-ение длительности фосфоресценции не может быть приписано тушению етастабильного состояния. Очевидно, сокращение длительности опреде-ется увеличением вероятности излучательного перехода с метастабиль-го уровня на основной π.

Количественное сопоставление выходов люминесценции и длительно-ей фосфоресценции позволяет убедиться в ряде случаев, что и при-тствие йода в растворе ведет к резкому увеличению π: уменьшение нительности под действием йода значительно больше, чем то, которое блюдалось бы, если принять, что дефицит $q_{\text{сум. изл}}$ до 1 обусловлен шением на метастабильном уровне.

Особенно резко сказывается влияние галогенов на π в случае при-тствия брома и йода непосредственно в составе люминесцирующей мо-екулы. Так, в случае 3-ацетиламино-6-йод-N-метилфталимида (VI) фос-ресценция имеет длительность $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ сек; а $q_{\text{сум. изл}} = q_{\text{фосф}} = 0{,}7$. аким образом, на долю безызлучательных процессов приходится дезак-вация лишь 30% всех поглощающих молекул. Отсюда ясно, что по-жение $\tau_{\text{фосф}}$ у (VI) относительно таковой у 3-ацетиламино-N-метилфтал-ида (1,05 сек.) не может быть объяснено появлением сильного туше-я на метастабильном уровне в случае йод-производного соединения.

Остается принять, что введение йода в молекулу люминесцирующего вещ ства значительно увеличивает τ. Тождественный вывод позволяет сдела пример 3-ацетиламино-N-метилфталимида.

Высокие абсолютные значения $q_{\text{сум. изл}}$ при наличии брома в сре свидетельствуют о том, что q_2 как правило, меньше τ.

Напротив, введение йода в раствор в большинстве случаев приводи к настолько сильному увеличению q_2, что тушение на метастабильно уровне приводит к уменьшению не только $q_{\text{сум. изл}}$, но и $q_{\text{фосф}}$. Поскол ку йод значительно сильнее действует на $q_{\text{фл}}$, чем бром, а тушение га логенидами определяется только увеличением r, можно заключить, чт йод сильнее увеличивает r, чем бром.

Наибольшее падение $q_{\text{сум. изл}}$ (более, чем в 20 раз) наблюдается (VIII). Падение $q_{\text{сум. изл}}$ сопровождается уменьшением $q_{\text{фосф}}$ в 5 раз Понижение $q_{\text{сум. изл}}$ при одновременном падении $q_{\text{фосф}}$ хотя и выражен ное в меньшей степени, чем (VIII), обнаруживается также у (III) и (IV) Только в случае самого слабого уменьшения $q_{\text{сум. изл}}$ у (I), наблюдаетс одновременное увеличение $q_{\text{фосф}}$.

Итак, применение менее активного тушителя — брома и высоких кон центраций йода позволило получить ряд очень выразительных примеро возрастания под действием тушителя как $q_{\text{фосф}}$, так и, в результате этого $q_{\text{сум. изл}}$. Эти примеры однозначно свидетельствуют о том, что тушаще действие галогенидов заключается в переводе возбужденных молекул метастабильное состояние. Увеличение в нескольких случаях $q_{\text{сум. из}}$ объясняется тем, что при повышенной вероятности переходов в мета стабильное состояние эти переходы успешно конкурируют с безызлуча тельными переходами с лабильного уровня на основной, на вероятност которых, очевидно, йод и бром не влияют. О том, что тушение флуорес ценции под действием галогенидов определяется лишь увеличением ве роятности перехода в метастабильное состояние, свидетельствуют ря обнаруженных случаев повышения $q_{\text{сум. изл}}$ до высоких абсолютных зна чений, а также упоминавшийся пример 4-амино-N-метилфталимида, у которого отсутствует переход возбужденных молекул в метастабильно состояние, и в результате $q_{\text{фл}}$, равный 1, не изменяется при введении раствор галогенидов.

Поступило
7 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] D. S. McClure, J. Chem. Phys., 17, 905 (1949). [2] M. Kashe, Discuss. Fa rad. Soc., № 9, 309 (1950). [3] E. N. Gilmore, G. E. Gibson, D. S. McClure J. Chem. Phys., 20, 629 (1952). [4] D. S. McClure, N. W. Blake, P. L. Hanst J. Chem. Phys., 22, 255 (1954). [5] E. Clementy, M. Kashe, J. Chem. Phys., 26 926 (1957). [6] В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Оптика и спектроскопия 1, 560 (1956). [7] А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Л., 1947. [8] T. Förs ter, Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Göttingen, 1951.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР В. Л. ГИНЗБУРГ и В. М. ФАЙН

О ВОЗМОЖНЫХ АНОМАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВАХ МАКРОМОЛЕКУЛ*

Недавно обнаружено ([1-3]) появление сильных линий электронного парамагнитного резонанса и существование аномальных магнитных свойств целого ряда макромолекул (полимеров). Существенно при этом, что исходные звенья цепи (мономеры) и короткие цепи не имеют неспаренных электронов, т. е. являются диамагнитными. Таким образом, речь идет о переходе с удлинением цепи из состояния диамагнитного в состояние парали ферромагнитного типа. Этот интересный эффект еще не объяснен, и мы хотим поэтому указать на одну открывающуюся здесь возможность. Именно, предположим, что конечная, но не слишком короткая и не слишком длинная цепь мономеров является антиферромагнитной. Это значит, что рассматриваемые электроны (для простоты будем считать, что каждый мономер подобен молекулы H_2 и имеет два спаренных электрона) образуют как бы две антипараллельные подрешетки, направление которых фиксируется некоторым слабым «эффективным магнитным полем анизотропии» H_A (см., например, ([4-6])) **. То, что антиферромагнитное состояние может быть низшим состоянием системы, доказывается самим фактом существования макроскопических трехмерных антиферромагнетиков. Мы не видим пока оснований сомневаться в аналогичной возможности для конечных одномерных и двумерных систем. Более того, интуитивно представляется, что именно такое состояние должно быть наинизшим в цепочке одновалентных атомов с обменным взаимодействием

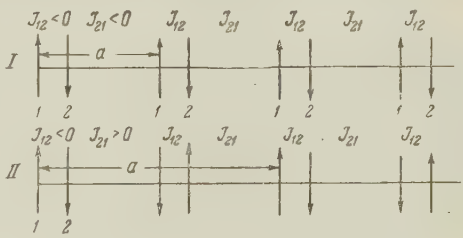


Рис. 1

$$H_{ex} = -\frac{1}{2}\sum_{lm} 2J_{lm}\mathbf{S}_l\mathbf{S}_m$$

($\mathbf{S}_l$ — спиновый оператор в единицах $\hbar$) при $J_{lm}<0$, что отвечает отрицательному обменному интегралу. Действительно, при взаимодействии только между ближайшими соседями низшим, казалось бы, будет состояние, которое иллюстрируется рис. 1 *I*. То же могло бы иметь место и при $J_{21}>0$ (рис. 1 *II*; расстояния *12* и *21* на рис. 1 пропорциональны $1/|J_{12}|$ и $1/|J_{21}|$). Разумеется, даже если в наивыгоднейшем для нас случае $J_{12}\sim J_{21}$ антиферромагнитное состояние реализуется, то оно, вероятно, становится все менее выгодным с падением $|J_{21}| < |J_{12}|$. С другой стороны, при малом числе мономеров антиферромагнетизм заведомо не возникает, поскольку направления подрешеток не фиксированы в пространстве и нужно слишком большое поле анизотропии H_A, чтобы существовало антиферромагнитное состояние. Однако при удлинении цепи антиферромагнетизм уже может в принципе реализоваться при малых полях анизотропии. При этом, если

* Доложено на теоретическом семинаре Физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР 22 XII 1959 г.

** Мономеры удерживаются в рассматриваемом случае побочными связями, от природы которых мы здесь отвлекаемся.

антиферромагнетизм в цепочке имеет место, то его можно заметить магнитным методом, по антиферромагнитному резонансному поглощению, нейтронографическим методом и методом ядерного магнитного резонанса *.

В дальнейшем будем предполагать, что основное состояние не слишком короткой цепочки является антиферромагнитным. Конечно, это предположение не доказано и является гипотезой, так как в сколько-нибудь строгой постановке вопрос о характере основного состояния в зависимости от J_{12}, J_{21}, числа звеньев цепи N и поля H_A, насколько нам известно, остается совершенно неясным ([6–10]).

Для низших возбужденных состояний антиферромагнетика, как и в случае ферромагнетиков, хорошим обычно оказывается приближение спиновых волн, несущих магнитный момент $\pm\mu$. Энергия возбуждения антиферромагнетика равна совокупности таких независимых волн с энергиями $n_k^{\pm}\varepsilon_k^{\pm}$, $n_k^{\pm}=1, 2,\ldots$, причем ([4, 5, 11, 12]),

$$\varepsilon_k^{\pm}=\varepsilon_k\pm\mu H;\quad \varepsilon_k=\sqrt{(\mu H_A+2J)^2-4J^2\cos^2 ak}, \tag{1}$$

где $\mu=ge\hbar/2mc$ — магнитный момент возбуждения (у нас спин $s=1/2$ и $g=2$); H — внешнее магнитное поле, коллинеарное с H_A; $k=\pi l/Na$ ($l=0, \pm1, \pm2,\ldots, \pm N/2$) — волновой вектор; a — параметр решетки (см. рис. 1) и J зависит от J_{12} и J_{21}. Можно показать, что $J=\sqrt{J_{21}J_{12}}$ для цепочки рис. 1 I и $J=\sqrt{|J_{12}|J_{21}}\sqrt{|J_{12}|/(|J_{12}|+J_{21})}$ для рис. 1 II. При $|J_{21}|\ll|J_{12}|$ само приближение спиновых волн может оказаться ограниченно годным (можно думать, что это приближение при $T=0$ справедливо, если $J/N\ll|J_{21}|$) **. Концы цепочки выше считаются свободными, в силу чего производная намагничивания на концах должна обращаться в нуль (отсюда и находим возможные значения k).

Как следует из (1), для нижних уровней:

$$\varepsilon_k^{\pm}\simeq\sqrt{4J\mu H_A+\frac{4\pi^2l^2J^2}{N^2}}\pm\mu H,\ \varepsilon_{k=0}^{\pm}\equiv\varepsilon_{\min}^{\pm}\simeq\sqrt{4J\mu H_A}\pm\mu H\equiv\mu(H_c\pm H) \tag{2}$$

(положено $\sin ak=ak=\pi l/N$ и $\mu H_A\ll 2J$).

С ростом N уровни (2) понижаются и без поля H стремятся к нулю при $N\to\infty$ и $H_A\to 0$. Поэтому и в силу характера распределения уровней в одномерном случае достаточно длинная антиферромагнитная цепочка неустойчива. На основании работ ([9, 10]) можно предполагать, что при более точном учете анизотропии (введение поля H_A — очень грубый прием) бесконечная цепочка неустойчива (в смысле существования дальнего антиферромагнитного порядка) и при отличной от нуля, но, быть может, не слишком большой анизотропии. Для нас этот еще невыясненный момент*** несуществен. Отметим, что с ростом N энергия возбуждений падает, что имеет ясный физический смысл: при перевертывании соседних спинов нужна энергия $\sim J$, постепенный же поворот спина на угол π на всей длине цепочки требует лишь энергии $\sim J/N$, пока несущественна энергия анизотропии. Магнитная восприимчивость антиферромагнетика определяется формулой (см., например, ([11])):

$$\chi=\frac{dM}{dH}=\frac{\mu^2}{4\varkappa T}\sum_{k\geqslant 0}\left(\frac{1}{\mathrm{sh}^2(\varepsilon_k^+/2\varkappa T)}+\frac{1}{\mathrm{sh}^2(\varepsilon_k^-/2\varkappa T)}\right)\simeq$$

---

* В ([2]) сообщается о работе американских авторов ([14]) (которая осталась нам недоступной), обнаруживших внутренние магнитные поля в нуклеиновых кислотах. Именно этого следует ожидать при наличии антиферромагнетизма.

** Формула (1) в полной мере справедлива при $J_{12}=J_{21}=-J<0$. Приведенные же в тексте значения J при $J_{12}\neq J_{21}$ относятся только к интересующему нас ниже случаю, когда в (1) можно положить $ak\ll 1$. Кроме того, для случая, изображенного на рис. 1 II, под N нужно понимать число мономеров, деленное на 2.

*** Из факта невозможности существования фаз в одномерных системах ([13]), по-видимому, следует и невозможность дальнего порядка, который при любой анизотропии разрушался бы при некоторой температуре (модель Изинга, в которой анизотропия бесконечна, в этом отношении мало показательна).

$$\simeq \frac{\mu^2 Na}{8\pi\varkappa T}\int_0^{k_{\max}}\left(\frac{1}{\mathrm{sh}^2(\varepsilon_k^+/2\varkappa T)}+\frac{1}{\mathrm{sh}^2(\varepsilon_k^-/2\varkappa T)}\right)dk, \qquad (3)$$

е последнее выражение относится к линейной цепочке (плотность уров-й $Na\,dk/2\pi$) в случае, когда можно перейти от суммы к интегралу. Из (2) и (3) ясно, что значение χ для цепочки определяется нижними овнями; то же, но с меньшей резкостью имеет место для двумерной стемы. В трехмерном же случае, когда плотность уровней пропорцио-льна k^2dk, нижние уровни играют роль только для микроскопических стем. В силу сказанного при грубой оценке χ для цепочки можно раничиться учетом одного нижнего уровня с $k=0$, если только этот овень не слишком близок к основному. Среднее число спиновых волн

данном уровне $\bar{n}_k^{\pm}=(e^{\varepsilon_k^{\pm}/\varkappa T}-1)^{-1}$ и для нижнего уровня $k=0$ (M_0— едний магнитный момент нижнего уровня)

$$\bar{n}_0^{\pm}=\{\exp[\mu(H_c\pm H)/\varkappa T]-1\}^{-1},\ M_0=\mu(\bar{n}_0^{-}-\bar{n}_0^{+}),\ \chi_0=dM_0/dH,$$
$$\mu H_c=\sqrt{4J\mu H_A}. \qquad (4)$$

Очевидно, в слабом поле

$$H\ll H_c=\sqrt{4\mu JH_A}/\mu, \qquad (5)$$

сприимчивость $\chi\sim\chi_0$ экспоненциально мала при $\mu H_c\gg\varkappa T$, а при $H_c\sim\varkappa T$ уже $\chi\sim\mu^2/\varkappa T$. Если же

$$\mu H_c\ll\varkappa T, \qquad (6)$$

$$\bar{n}_0^{\pm}=\frac{\varkappa T}{\mu(H_c\pm H)},\quad M_0=\frac{2\varkappa TH}{H_c^2-H^2},\quad \chi_0(H\ll H_c)=\frac{2\varkappa T}{H_c^2}=\frac{2\mu^2}{\varkappa T}\left(\frac{\varkappa T}{\mu H_c}\right)^2. \qquad (7)$$

При попытке сопоставить эти формулы с данными ([1-3]) нужно поло-ить* $|2J_{12}|\sim 3$ эв, $|2J_{21}|\sim 0{,}03$ эв и, следовательно, $2J\sim 0{,}3$ эв$\sim 5\cdot10^{-13}$CGSE$\sim$3000°. Тогда в поле анизотропии $H_A\sim$1 эрст. при $T\sim$200°K

$$=\sqrt{4JH_A/\mu}\sim 7\cdot10^3\quad \sqrt{H_A}\sim 10^4,\ \chi_0\sim 10^{-21},\ \bar{n}_0^{\pm}(H\ll H_c)\sim 10^2. \qquad (8)$$

Восприимчивость классического парамагнетика, содержащего N сво-дных моментов μ, равна $\chi_p=\mu^2N/3\varkappa T$, и, таким образом, $\chi_0=\chi_p$ при $=N_p=6(\varkappa T/\mu H_c)^2\sim 10^5$. Это значит, что при пересчете восприимчи-сти цепочек на парамагнитную ([1-3]) можно сделать вывод (при $N\lesssim N_p$) «распаривании» всех внешних электронов в мономерах. Используемое иближение может быть справедливо только пока $\bar{n}_0^{\pm}\ll N$. В слабом ле (см. (5)) это требование при $T\lesssim 3\cdot10^2$ и $H_c\gtrsim 10^3\div10^4$ выполнено, ли $N\gtrsim 10^2\div10^3$. Оценка поля H_A для магнитного взаимодействия ет $H_A\sim\mu/d^3\sim 1$ эрст. при расстоянии между моментами $d\sim 20$ Å. сприимчивость χ начинает зависеть от внешнего поля H, если оно срав-мо с H_c. Таким образом, довольно распространенное мнение о том, что и $\mu H/\varkappa T\ll 1$ поле H может сильно влиять на магнитные свойства лько в случае ферромагнетиков, совершенно ошибочно. Конечно, можно зывать ферромагнитной и нашу молекулу, но это нецелесообразно, скольку момент M исчезает при $T\to 0$. Если $H\to H_c$, исходное состо-ие цепочки становится неустойчивым, как это хорошо известно и для ычных антиферромагнетиков при $H\to\sqrt{H_A(H_A+4J/\mu)}$ ([4, 5]). В ре-льтате неустойчивости спины поворачиваются и χ резко падает. Мы не жем сейчас указать зависимость χ от H при $H\sim H_c$. Однако уже алогия с ферромагнетиками позволяет ожидать, что в среднем (для

* Авторы признательны Л. А. Блюменфельду и В. А. Бендерскому за сообщение х цифр и обсуждение.

совокупности различно ориентированных цепочек, находящихся в несколько отличных условиях) будет наблюдаться эффект насыщения. Поглощение электромагнитных волн в образцах должно наблюдаться на частоте $\nu_0 = \mu(H_c \pm H)/2\pi\hbar$; при $H_c \sim 10^4$ и $H \ll H_c$ частота $\nu_0 \sim 3 \cdot 10^{10}$ ($\lambda_0 = c/\nu_0 \sim 1$ см). Таким образом, для «поликристалла» при фиксированной частоте ν будет наблюдаться поглощение не при определенном значении H, а в широком интервале этих значений (к тому же указанная выше частота ν_0 относится лишь к случаю, когда поля H и H_A параллельны намагниченности подрешеток, а поле волны H' перпендикулярно этому направлению; нужно иметь в виду, что поле H_A зависит от температуры).

Выше речь шла об одномерной системе (цепочке). Однако нижние уровни играют основную роль и для двух- и трехмерных систем достаточно малого размера (см. формулы (1)—(3), причем смысл величины J несколько изменяется ([4])). В трехмерном случае антиферромагнитное состояние возникает, вообще говоря, с большей легкостью, чем в одномерном ([6]). Поэтому «боковые» связи, цементирующие цепочки в трехмерное образование, будут играть стабилизирующую роль.

Приведенные оценки, учитывая их грубость, сами по себе весьма благоприятны с точки зрения объяснения эффектов ([1-3]). Критическим по этому является именно вопрос о самой возможности возникновения антиферромагнитного основного состояния *.

Важный опыт, который нужно сделать, состоит в определении температурной зависимости момента образцов M — при отсутствии ферромагнетизма этот момент должен стремиться к нулю при $H \to 0$. Впрочем, наличие небольшого остаточного ферромагнитного момента M также может быть тесно связано с антиферромагнетизмом, как это имеет место в случае феррита и «слабого» (релятивистского) ферромагнетизма антиферромагнетиков ([15,1]). Для аксиально несимметричных и винтообразных антиферромагнитных цепочек появление такого эффекта представлялось бы довольно естественным (в трехмерном случае момент M «слабых» ферромагнетиков составляет доли процента или проценты от момента подрешеток).

В заключение отметим, что в случае, если предлагаемое объяснение имеет отношение к явлениям ([1-3]), то в биологии большую роль, возможно, играют спиновые волны, распространяющиеся по макромолекулам со скоростью $v \simeq Ja/\hbar \sim 10^7$ см/сек. Впрочем, это замечание, вероятно, остается в силе и при связи эффектов ([1-3]) с возникновением некоторого ферромагнетизма, не имеющего отношения к нашей модели.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
3 I 1960

Научно-исследовательский радиофизический институт
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. А. Блюменфельд, Л. Э. Калмансон, Шен Пей-гэнь, ДАН, **124**, 1144 (1959). [2] Л. А. Блюменфельд, Биофизика, **4**, 515 (1959). [3] А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд и др., Высокомол. соединения, **1**, 1361 (1959). [4] T. Nagamiya, K. Yosida, R. Kube, Adv. in Phys., **4**, № 13, 1 (1955). [5] J. Van Kranendonk, J. H. Van Vleck, Rev. Mod. Phys., **30**, 1 (1958). [6] P. W. Anderson, Phys. Rev., **86**, 694 (1952). [7] H. Bethe, Zs. f. Phys., 205 (1931). [8] L. Hulten, Ark. Math., Astr., Fys., **26A**, № 11 (1938). [9] P. W. Kasteleijn, Physica, **18**, 104 (1952). [10] R. Orbach, Phys. Rev., **112**, 309 (1958). [11] J. M. Ziman, Proc. Phys. Soc., **65**, 540, 548 (1952). [12] R. Kubo, Phys. Rev. **87**, 568 (1952). [13] Л. Ландау, Е. Лифшиц, Статистическая физика, § 1 М.— Л., 1951. [14] A. A. Bother-By, E. A. Balars, J. Gergely, IV International Congress of Biochemistry, Wien, 1—6 Sept., rep. № 3—18, 1958. [15] И. Е. Дзялошинский ЖЭТФ, **32**, 1547 (1957). [16] А. С. Боровик-Романов ЖЭТФ, **36**, 75 (1959).

* Низкими возбужденными состояниями с отличным от нуля магнитным моментом, а поэтому и большой восприимчивостью, системы могут обладать и в том случае, когда основное состояние не является антиферромагнитным в обычном смысле слова. Однако в этом аспекте обсуждаемая проблема нами еще не рассмотрена.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ФИЗИКА

А. М. ЕВСЕЕВ

РАДИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ В ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 4 XII 1959)

В теории жидкого состояния важное значение имеет радиальная функция распределения. Как известно (1), для малых значений плотности N/V методом коррелятивных функций Н. Н. Боголюбова можно получить вероятность конфигурации двух атомов

$$dw(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{V^2}, \qquad (1)$$

рассчитывая $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(r)$ для изотропной среды. Для жидкости (при больших плотностях N/V) расчет $\rho(r)$ значительно затруднен.

В данной работе предлагается замена суперпозиционного приближения, применяемого для расчета $\rho(r)$ (2), предположением, что для жидкости можно установить систему координат частиц $\mathbf{r}_0 = \{\mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \ldots, \mathbf{r}_N^0\}$ так что $U(\mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \ldots, \mathbf{r}_N^0) = \min$.

Введем понятие условной вероятности осуществления конфигурации двух частиц в положении $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, если их центры равновесия находятся в точках $\mathbf{r}_1^0$, $\mathbf{r}_2^0$:

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \mid \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0) = \frac{d\vec{\eta}_1 d\vec{\eta}_2 \int_{\omega_3} \ldots \int_{\omega_N} \exp(-U(r)/kT)\, d\vec{\eta}_3 \ldots d\vec{\eta}_N}{\int_{\omega_1}\int_{\omega_2}\ldots\int_{\omega_N} \exp(-U(r)/kT)\, d\vec{\eta}_1 \ldots d\vec{\eta}_N}, \qquad (2)$$

где интегрирование по каждой из координат проводится в пределах ячейки, чтобы сохранялась заданная конфигурация центров ячеек. Поэтому здесь введены условные координаты $\vec{\eta}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^0$.

Для изотропной среды — жидкости условную вероятность (2) можно усреднить по направлениям и получить вероятность нахождения двух условно выбранных частиц на расстоянии r друг от друга независимо от направления (3):

$$P(r/r^0) = k(r/r^0)\,dr = \int_{\omega_1}\int_{\omega_2} P(\vec{\eta}_{i1}, \vec{\eta}_{i2})\, d\vec{\eta}_{i1}\, d\vec{\eta}_{i2} \cdot \delta(|\mathbf{r}_{12}| - r), \qquad (3)$$

$r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1^0 - \mathbf{r}_2^0 - \vec{\eta}_1 + \vec{\eta}_2$, δ — функция Дирака, $k(r/r^0)$ — условная плотность распределения вероятностей.

По формуле полной вероятности

$$\frac{4\pi r^2}{V}\rho(r) = \frac{4\pi}{V}\int k(r/r^0)\, p(r^0)\,(r^0)^2\, dr^0 \qquad (4)$$

определим $\frac{\rho(r)\, r^2 4\pi}{V}$ — плотность распределения вероятностей найти две любые частицы на расстоянии r друг от друга, если задана плотность

распределения вероятностей расположения центров равновесия. Мы м
жем предположить, что распределение частиц в жидкости либо одно
то же, либо очень мало отличается от распределения центров равновес
этих частиц. При таком предположении задача расчета радиальной фун
ции распределения сводится к решению интегрального уравнения (4

Конкретный расчет $k(r/r^0)$ зависит от возможности пренебречь св
зями между частицами. В предельном случае условие

$$\partial^2 U / \partial \eta_i \, \partial \eta_j = 0$$

при всяком $i \neq j$ означает независимость движения частиц в ячейках
соответствует так называемому одноячеечному варианту метода самосогл
сованного поля.

Тогда

$$k(r/r^0)\, dr = \frac{1}{\omega^2} \int_{\omega} \int_{\omega} \psi(\eta_1)\, \psi(\eta_2)\, d\vec{\eta}_1\, d\vec{\eta}_2 \delta(|\mathbf{r}_{12}| - r). \qquad (5$$

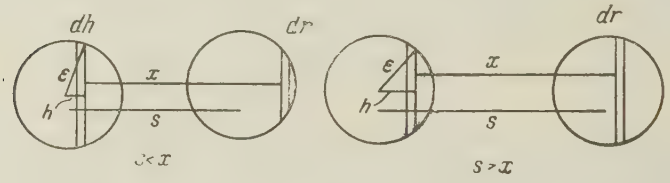


Рис. 1

В первом приближении разрешим задачу для модели жестких сфе

$$\Phi(r) = +\infty, \quad r \leqslant d_0; \qquad \Phi(r) = 0, \quad r > d_0;$$

d_0 — диаметр сферы.

В этом случае:

$$\psi(\eta) = 1, \quad \eta < \varepsilon; \qquad \psi(\eta) = 0, \quad \eta \geqslant \varepsilon;$$

ε — радиус свободного объема, приходящегося на каждую частицу. Во
это справедливо лишь для $r > d_0$.

Формула (5) запишется следующим образом:

$$k(r - r^0) = \frac{1}{\omega^2} \int S_2(t, h_1)\, S_1(h_1)\, dh_1, \qquad (6$$

где $S_1(h_1)\, dh_1$ — элемент объема первой ячейки, $S_2(t, h_1)\, dr$ — элемен
объема второй ячейки при условии заданного $t = r - r^0$.

На рис. 1 дана иллюстрация схемы расчета $k(t)$ при $r < r^0$ и $r > r$

$$k(t) = \frac{\pi}{\omega^2} \int_{\varepsilon - t}^{\varepsilon} \{\varepsilon^2 - (h_1 - t)^2\} \{\varepsilon^2 - h_1^2\}\, dh_1, \qquad t > 0;$$

$$k(t) = \frac{\pi}{\omega^2} \int_{-\varepsilon - t} \{\varepsilon^2 - (t + h)^2\} \{\varepsilon^2 - h_1^2\}\, dh_1, \qquad t < 0.$$

Обозначив $t/\varepsilon = l$, получим

$$k(l) = \frac{1}{\varepsilon} \left\{ \frac{3}{5} - \frac{3}{4} |l|^2 + \frac{3}{8} |l|^3 - \frac{3}{160} |l|^5 \right\}, \quad -2 \leqslant l \leqslant 2. \qquad (7$$

Учитывая (5), получим

$$\rho(x)\,x^2 = \varepsilon \int_{x-2}^{x+2} k(x-s)\,p(s)\,s^2\,ds \tag{9}$$

при $x > a = d_0/\varepsilon$, где $x = r/\varepsilon$, $s = r^0/\varepsilon$.

Прямой подстановкой убеждаемся, что

$$x^2 = \varepsilon \int_{x-2}^{x+2} k(x-s)\,(s^2-\alpha)\,ds,$$

где α — весьма малая величина по сравнению с s при $x > a$.

Мы можем теперь написать

$$x^2\{\rho(x)-1\} = \varepsilon \int_{x-2}^{x+2} k(x-s)\frac{(s^2-\alpha)}{s^2}\{\Phi(s)-1\}\,s^2\,ds. \tag{10}$$

По условию нормировки

$$\frac{1}{V}\int_0^\infty \{\rho(x)-1\}\,x^2 dx = 0.$$

Убеждаемся, что $\Phi(s) \to 1$ при $s \to \infty$.

По-видимому, $\Phi(s)$ имеет те же свойства, что и $\rho(x)$, не только на бесконечности, но и при $a < x < \infty$.

Пренебрегая малой величиной α, получим интегральное уравнение

$$\varphi(x) = \varepsilon \int_{x-2}^{x+2} k(x-s)\,\varphi(s)\,ds, \quad x > a. \tag{11}$$

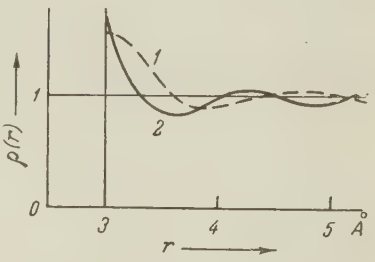


Рис. 2

При $x \leqslant a$ $\varphi(x) = -x^2$, этим мы учитываем непроницаемость частиц. Следовательно,

$$\varphi(x) = f(x) + \varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} k(|x-s|)\,\varphi(s)\,ds, \tag{12}$$

где $f(x) = -x^2$, $|x| \leqslant a$; $f(x) = 0$, $|x| > a$ и $k(l) = 0$ при $|l| \geqslant 2$.

Решая уравнение (12) методом преобразования Фурье или Лапласа (*), получим

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i}\int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{M(z)}{1-K(z)}\,e^{zx}dz, \tag{13}$$

где

$$K(z) = \varepsilon \int_{-2}^{+2} k(|l|)\,e^{-zl}dl, \quad M(z) = -\int_{-a}^{+a} x^2 e^{-zx}dx.$$

Конечное решение получаем в виде

$$\varphi(x) = x^2\{\rho(x)-1\} = \sum_n A_n e^{\alpha_n x}\cos(\beta_n x + \delta_n), \tag{14}$$

где $\alpha_n \pm i\beta_n = z_n$ — n-й полюс подынтегральной функции (13).

Первая пара корней уравнения $1 - K(z) = 0$ для нашего случая

$$z_1 = -0{,}35 + i \cdot 0{,}80, \quad z_2 = -0{,}35 - i \cdot 0{,}80.$$

На рис. 2 дана функция $\rho(r)$, рассчитанная в частных случаях $d_0 =$ $= 3$ Å, $\varepsilon_1 = 0{,}20$ Å (кривая *1*) и $\varepsilon_2 = 0{,}15$ Å (кривая *2*). Полученная функ ция $\rho(r)$ в общем виде отражает свойства экспериментальной радиал ной функции распределения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике 1946. [2] J. G. Kirkwood, V. Levinson, B. Alder, J. Chem. Phys., **20**, 92 (1952). [3] J. S. Dahler, J. Chem. Phys., **29**, 1082 (1958). [4] Е. Титчмарш, Вве дение в теорию интегралов Фурье, М.— Л., 1948.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ФИЗИКА

В. С. ИЛЮХИН, П. Ф. ПОХИЛ, О. К. РОЗАНОВ и Н. С. ШВЕДОВА

ИЗМЕРЕНИЕ УДАРНЫХ АДИАБАТ ЛИТОГО ТРОТИЛА, КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕКСОГЕНА И НИТРОМЕТАНА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 9 XII 1959)

В последние годы широкое применение получили динамические методы сследования сжимаемости различных инертных материалов ([1–3]). Отсутвие аналогичных работ для конденсированных взрывчатых веществ (вв) ъясняется ихвысокой чувствительностью к удару. Относительно низкая чувствительность к кару литого тротила, кристаллического гексогена и нитрометана дала возможность определить их кривые Гюгонио в условиях отсутствия детонации.

Рис. 1. Схема измерения скорости ударной волны в исследуемом образце. *1* — промежуточный заряд с капсюлем-детонатором; *2* — взрывная линза, формирующая плоский фронт детонации; *3* — активное взрывчатое вещество для создания ударной волны; *4* — металлическая пластинка; *5* — исследуемое взрывчатое вещество; *6* — электроконтактные датчики

В данной работе применялся етод отражения ([2]). Схема опыприведена на рис. 1.

Используя законы сохранения массы и импульса при переде вещества через ударную лну и условие непрерывности на границе раздела металл — исследуемое щество, этим методом возможно определить давление и объем ударного катия по измеренному значению скорости ударной волны в исследуемом атериале, массовой скорости в металле и его ударной адиабате.

В наших опытах в качестве промежуточного материала между активым зарядом и исследуемым веществом использовались медные пластин толщиной 5 мм. Ударная адиабата меди заимствована из работы ([4]).

Таблица 1

Тротил		Гексоген		Нитрометан	
P, 10^9 бар	l, мм	P, 10^9 бар	l, мм	P, 10^9 бар	l, мм
139	8	155	5	86	Не детон.
115	13	130	9	73	Не детон.
87	Не детон.	98	23	54	Не детон.
70	Не детон.	78	Не детон.	43	Не детон.

Измерение скорости движения свободной поверхности металла позволяет ределить массовую скорость за фронтом ударной волны, так как скорость ободной поверхности, как показано в работах ([1–3]), равна удвоенной массовой скорости. Скорость ударной волны в исследуемом веществе и скорость ижения свободной поверхности металла определялись электроконтактными датчиками (см. рис. 1), сигналы от которых регистрировались катод-

ным осциллографом ОК-15М (разработан в Институте химической физик АН СССР). Этот прибор позволяет регистрировать интервалы времени точностью $\pm 5 \cdot 10^{-9}$ сек. При измерении скорости движения свободной по верхности металла электроконтактные датчики располагались на различны расстояниях от его свободной поверхности.

Экспериментальные результаты

В работе использовался кристаллический гексоген с начальной плот ностью 1,80 г/см³, мелкокристаллический литой тротил плотности 1,62 г/см и нитрометан.

Вначале фотографированием исследуемых образцов с боковой поверхно сти при помощи СФР (скоростной фоторегистратор, разработанный в Ин ституте химической физики АН СССР) было установлено, что детонаци в них не возникает до давлений $\sim 80 \cdot 10^3 \div 100 \cdot 10^3$ атм. В этих эксперимен

Таблица 2

Параметры ударной волны *

D, км/сек	u, км/сек	P, 10^9 бар	V/V_0	D, км/сек	u, км/сек	P, 10^9 бар	V/V_0
Медь				Тротил			
5,60	1,00	500	0,82	5,22	1,64	139	0,686
5,34	0,87	415	0,841	4,93	1,44	115	0,710
5,03	0,71	320	0,862	4,60	1,17	87	0,747
4,82	0,60	259	0,877	4,35	1,00	70	0,769
4,64	0,51	211	0,893	4,20	0,84	57	0,800
4,32	0,35	135	0,917				
Гексоген				Нитрометан			
5,40	1,60	155	0,705	4,40	1,76	86	0,602
5,22	1,40	131	0,731	4,15	1,55	73	0,628
4,71	1,16	98	0,752	3,78	1,27	54	0,667
4,42	0,98	78	0,782	3,50	1,08	43	0,690
4,30	0,83	64	0,807	3,37	0,90	35	0,730
				2,83	0,62	20	0,782

* D — скорость ударной волны; u, P — массовая скорость и давление за фронтом ударной волны; V_0 и V — удельный объем вещества соответственно до и после ударного сжатия.

тах длина образцов равнялась 50 мм, а диаметр 20 мм. С увеличением давл ния P в ударной волне, входящей в исследуемый образец, детонация во никала на различных расстояниях l от поверхности раздела металл — и следуемое взрывчатое в щество (см. табл. 1). Эт факт задержки детонаци использовался для увел чения измеряемого инте вала давлений.

Таблица 3

Исследуемое в-во	Давление в хим. пике P, 10^9 бар	Давление в плоскости Жуге P, 10^9 бар	Отн. давл. в хим. пике к давл. в плоскости Жуге
Гексоген	592	390	1,52
Тротил	326	210	1,55
Нитрометан	209	129	1,62

Для определения ск рости ударной волны в всех опытах была выбра база измерения $2 \div 3$ м Экспериментальные данны приведены в табл. 2.

На основании полученных результатов были подобраны эмпирическ зависимости скорости ударной волны от массовой скорости для всех иссл дованных взрывчатых веществ. Эти зависимости представлены на рис.

Аналитические выражения этих зависимостей следующие:

$$\text{для гексогена } D = (2{,}87 + 1{,}61u) \text{ км/сек} \qquad (1)$$

раведливо в интервале давлений от $67 \cdot 10^9$ до $155 \cdot 10^9$ бар);

$$\text{для тротила } D = (2{,}93 + 1{,}41\ u) \text{ км/сек} \qquad (2)$$

раведливо в интервале давлений от $60 \cdot 10^9$ до $139 \cdot 10^9$ бар);

$$\text{для нитрометана } D = (2{,}00 + 1{,}38\ u) \text{ км/сек} \qquad (3)$$

раведливо в интервале давлений от $20 \cdot 10^9$ до $86 \cdot 10^9$ бар).

На рис. 3 представлены зависимости давления P за фронтом ударной волны от относительного удельного объема V/V_0. Экстраполяция полученных кривых Гюгонио на основе за-

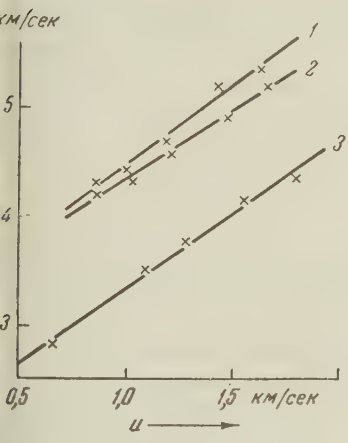


Рис. 2

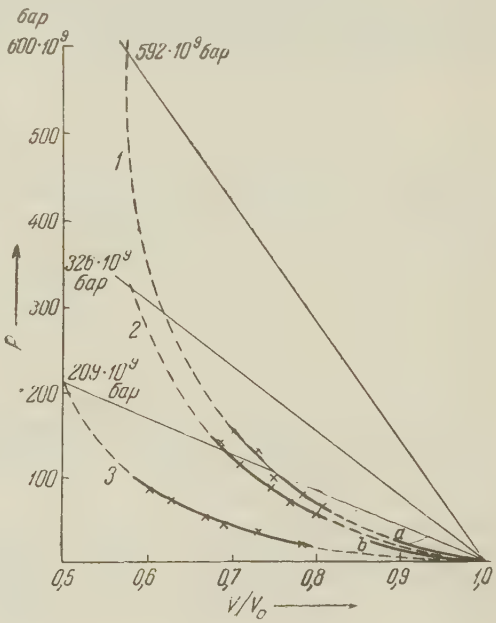


Рис. 3

2. Зависимости скорости ударной волны от массовой скорости *1* — для гексогена, *2* — для тротила, *3* — для нитрометана. Точки — экспериментальные значения

3. Зависимость P от V/V_0: *1* — для гексогена, *2* — для тротила, *3* — для нитрометана. ки — экспериментальные значения. Пунктиром показана экстраполяция полученных ых Гюгонио. Отрезки кривых *1a* и *1b* — данные М. Я. Васильева, Д. Б. Балашова и Л. Н. Мокроусова

имостей (1), (2) и (3) до пересечения с прямой Михельсона

$$D^2 = V_0^2 \frac{P}{V_0 - V}$$

позволяет оценить давление в химическом пике детонационной волны рис. 3), а также отношение давления в химическом пике к давлению в скости Жуге*. Эти отношения, приведенные в табл. 3, оказались для всех исследуемых взрывчатых веществ близкими к 1,5.

Большой интерес представляет сравнение полученных в данной работе вых динамической сжимаемости веществ с кривыми, полученными в результате статического сжатия. Данные М. Я. Васильева, Д. Б. Балаа и Л. Н. Мокроусова по изотермическому статическому сжатию тро- а и гексогена изображены на рис. 3. Как видно из графика, данные по

* Параметры идеальной детонации в плоскости Жуге для всех исследованных веществ ствованы из работы [6].

изотермической и динамической сжимаемости гексогена близки, а для
тила расхождение этих кривых превышает ошибку опыта. Это означает,
при динамическом сжатии нагрев гексогена меньше, чем нагрев трот

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступил
9 XII 195

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников и др., ЖЭТФ, **34**, в. 4, 874 (1
[2] Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников и др., ЖЭТФ, **34**, в. 4, 886 (1
[3] J. M. Walsh, R. H. Christian, Phys. Rev., 97, № 6, 1544 (1955). [4] А. Н. Д
мин, П. Ф. Похил, ДАН, **127**, № 6 (1959). [5] Я. Б. Зельдович, А. С. К
панеец, Теория детонации, М., 1955. [6] А. Н. Дремин, П. Ф. Похил, Д
128 № 5 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ФИЗИКА

М. С. ЛИВШИЦ

ОБ ОДНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧЕ, СВЯЗАННОЙ С ТЕОРИЕЙ ПРОДОЛЬНО ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 14 XII 1959)

1. Оператор энергии свободного электрона $\vec{H} = \alpha\mathbf{p} + m\beta$ ($c = 1$) имеет заданного значения импульса $\mathbf{p}$ двукратно вырожденные собственные чения $E = \pm\sqrt{m^2 + p^2}$ (m — масса электрона), причем собственные нкции ψ_μ ($\mu = \pm 1$) электрона ($E = \sqrt{m^2 + p^2}$) могут быть выбраны , чтобы проекция спина на направление движения

$$\frac{\vec{\Sigma}\mathbf{p}}{p}\psi_\mu = \mu\psi_\mu \qquad \left(\mu = \pm 1;\ \vec{\Sigma} = \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix}\right)$$

ла определенное значение. Состоянием ψ_1 и ψ_{-1} отвечают поляризации движению против него. Аналогичными свойствами обладает позитрон. В последние годы внимание физиков ([1]) было привлечено к теории дольно поляризованного нейтрино. Оператор энергии нейтрино $H = \vec{\sigma}\mathbf{p}$ ет для заданного $\mathbf{p}$ невырожденные уровни $E = \pm p$, причем нейтрино адает одной определенной поляризацией. Поляризации антинейтрино ейтрино противоположны. Заметим, что оператор энергии электрона жно представить в виде

$$H = \vec{\sigma}\mathbf{p} \times \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + mI \times \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

крестом обозначено произведение.

В связи с этим представляет интерес построение оператора, удовлетворяющего следующим условиям:

I. Оператор H представим в виде

$$H = \vec{\sigma}\mathbf{p} \times A + mI \times B, \tag{1}$$

A и B — некоторые эрмитовы матрицы, а I — единичная матрица о порядка.

II. Для заданного значения импульса $\mathbf{p}$ оператор H имеет два собенных значения $E = \pm\sqrt{m^2 + p^2}$, причем эти значения невырожны.

III. Собственные функции $\psi_\pm$ оператора H являются одновременно ственными функциями проекции оператора спина на направление имльса, причем

$$\frac{\vec{\Sigma}\mathbf{p}}{p}\psi_\pm = \pm\psi_\pm, \tag{2}$$

$\vec{\Sigma} = \vec{\sigma} \times J$, а J — единичная матрица пространства, в котором дейуют операторы A и B.

Условия II, III выражают продольную поляризацию частиц ма
$m \geqslant 0$.

2. Для получения гамильтониана, удовлетворяющего условиям I —
мы рассмотрим оператор $\hat{H} = pJ_0 + mT$, где

$$J_0 = \begin{pmatrix} 1\,0\,0\,\ldots \\ 0\,0\,0\,\ldots \\ 0\,0\,0\,\ldots \\ \ldots\ldots \end{pmatrix}, \qquad T = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1/2} & 0 & 0 & 0 & \ldots \\ \sqrt{1/2} & 0 & 1/2 & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & 1/2 & 0 & 1/2 & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & 1/2 & 0 & 1/2 & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{pmatrix}$$

В статье ([2]) было показано, что при $p > 0$ оператор $\hat{H}$ имеет ед
ственное собственное число $E = \sqrt{m^2 + p^2}$, а при $p < 0$ собственн
число $E = -\sqrt{m^2 + p^2}$. Искомый оператор H определяет
равенством

$$H = \vec{\sigma}\mathbf{p} \times J_0 + mI \times T.$$

Найдем собственные числа оператора (4). Соотношение $H\psi = E\psi$,
$\psi = \{u_n\}_{n=0}^{\infty}\left(\sum_{n=0}^{\infty} u_n^* u_n < \infty\right)$ — элемент, компонентами которого являю
спиноры u_n $(n = 0, 1, 2, \ldots)$, равносильно системе уравнений

$$\vec{\sigma}\mathbf{p}u_0 + \frac{m}{\sqrt{2}}u_1 = E \cdot u_0,$$

$$\frac{m}{\sqrt{2}}u_0 + \frac{m}{2}u_2 = E \cdot u_1,$$

$$\frac{m}{2}(u_{n-1} + u_{n+1}) = E \cdot u_n \quad (n = 2, 3, \ldots).$$

Умножая обе части уравнений слева на спинор u_+^*, удовлетворяю
условию $u_+^*\vec{\sigma}\mathbf{p} = \mathbf{p}u_+^*$, получим

$$p\xi_0 + \frac{m}{\sqrt{2}}\xi_1 = E \cdot \xi_0,$$

$$\frac{m}{\sqrt{2}}\xi_0 + \frac{m}{2}\xi_2 = E \cdot \xi_1,$$

$$\frac{m}{2}(\xi_{n-1} + \xi_{n+1}) = E \cdot \xi_n \quad (n \geqslant 2).$$

Если $\xi_0 \neq 0$, то, в соответствии с результатами статьи ([2]), собственн
значение $E = \sqrt{m^2 + p^2}$. Если же $\xi_0 = 0$, то $\eta_0 = u_-^* u_0 \neq 0$, где u_-^*
спинор, удовлетворяющий условию $u_-^*\vec{\sigma}\mathbf{p} = -pu_-^*$. В самом деле,
$\xi_0 = \eta_0 = 0$ следует $u_0 = 0$, что, согласно (5), приводит к тривиально
решению $u_n = 0$ $(n \geqslant 0)$. При умножении уравнений (5) слева на
число p заменится на $-p$ и, следовательно, собственное чис
$E = -\sqrt{m^2 + p^2}$.

Легко видеть, что собственные векторы оператора $\hat{H}$ имеют в

$\psi_\pm = \{u_\pm \xi_n^\pm\}_{n=0}^{\infty}$, где $\xi_0^+ = \xi_0^- = 1$, $\xi_n^+ = \sqrt{2}\left(\frac{E-p}{m}\right)^n$, $\xi_n^- = (-1)^n\left(\frac{E-}{m}\right.$
$(E = \sqrt{m^2 + p^2})$. Требование III удовлетворяется, так как $\frac{\vec{\Sigma}\mathbf{p}}{p}\psi_\pm$
$= \left\{\frac{\vec{\sigma}\mathbf{p}}{p}u_\pm\xi_n^\pm\right\}_{n=0}^{\infty} = \pm\psi_\pm$.

Интересно отметить, что при довольно широких предположени
оператор $\vec{\sigma}\mathbf{p} \times J_0 + mI \times T$ является единственным — с т

стью до унитарной эквивалентности — оператором, удовлетво-
ющим условиям I—III. В самом деле, если некоторый оператор
удовлетворяет условиям I—III и $\psi_+ = \{u_n\}_{n=0}^{\infty}$ — собственный элемент,
вечающий собственному числу $E = \sqrt{m^2 + p^2}$, то, в силу условия
$u_n = pu_n$, спиноры u_n имеют вид $u_n = u_+\xi_n$ $(n \geqslant 0)$, где ξ_n — некоторые
сла. Уравнение $H\psi_+ = E\psi_+$ перепишется в виде

$$p\vec{A\xi} + mB\vec{\xi} = E \cdot \vec{\xi} \quad (\vec{\xi} = \{\xi_n\}_{n=0}^{\infty}),$$

следовательно, $E = \sqrt{m^2 + p^2}$ — собственное число оператора $mB + pA$
> 0). Других собственных чисел этот оператор не может иметь, так
к из равенства $pA\vec{\xi'} + mB\vec{\xi'} = E' \cdot \xi'$ $(E' \neq E)$ следовало бы, что $\psi' =$
$\{u_+\xi_n'\}$ — собственный элемент оператора H, отвечающий значению $E' \neq$
$\sqrt{m^2 + p^2}$. Возможность $E' = -\sqrt{m^2 + p^2}$ исключена, так как ψ' не
овлетворяет условию $\frac{\vec{\Sigma}\mathbf{p}}{p}\psi' = -\psi'$. В работе (2) было показано, что если
— вполне непрерывный, а B — произвольный ограниченный эрмитов
ератор, причем $pA + mB$ обладает указанным выше единственным соб-
венным числом для всех $p > 0$, то существует унитарное преобразование,
иводящее одновременно A и B к виду $A = J_0$, $B = T$.

3. Четыре собственных функции оператора Дирака $\vec{\alpha}\mathbf{p} + m\beta$ при за-
нном значении $\mathbf{p}$ образуют полную систему состояний в соответствую-
м пространстве. В случае оператора $\vec{\sigma}\mathbf{p} \times J_0 + mI \times T$ два стационар-
х состояния $\psi_\pm$, очевидно, не образуют полной системы в бесконечно-
рном пространстве элементов вида $\{u_n\}_{n=0}^{\infty}$. Можно показать (2), что,
оме собственных чисел $E = \pm\sqrt{m^2 + p^2}$, для которых выполнено усло-
е $\sum_{n=0}^{\infty} u_n^* u_n < \infty$ оператор (4) имеет фиксированный непрерывный спектр,
падающий с сегментом $-m \leqslant E \leqslant m$. Любопытное физическое истол-
вание свойств оператора (4) было предложено М. М. Альпериным (3).
Найдем еще выражение для тока $\mathbf{j}$ в случае уравнения Шредингера

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t} = -i\vec{\sigma}\vec{\nabla} \times J_0\psi + mI \times T\psi$$

оператором энергии (4). После несложных преобразований будем иметь

$$\frac{d}{dt}\int_V \psi^*\psi\, dv = -\int_V \operatorname{div}(\psi^*\vec{\sigma} \times J_0\psi)\, dv,$$

куда следует уравнение непрерывности $\partial\rho/\partial t + \operatorname{div}\mathbf{j} = 0$, где $\rho =$
$\sum_{n=0}^{\infty} u_n^* u_n$ — плотность частиц, а $\mathbf{j} = u_0^*\vec{\sigma}u_0$ — ток. Таким образом, ток $\mathbf{j}$
висит только от нулевой компоненты u_0 и в любом состоянии, для ко-
ого $u_0 = 0$, ток $\mathbf{j} = 0$. Нетрудно проверить, что в стационарном состо-
ии $\psi_+ = \left(u_+, \sqrt{2}\left(\frac{E-p}{m}\right)u_+, \sqrt{2}\left(\frac{E-p}{m}\right)^2 u_+, \ldots\right)$ ток $\mathbf{j} = \frac{\mathbf{p}}{p}u_+^* u_+$, а
отность $\rho = \frac{E}{p}u_+^* u_+$ и, следовательно, выполнено соотношение $\mathbf{j} =$
$\frac{\mathbf{p}}{E}\rho = \mathbf{v}\rho$, характерное для частиц, движущихся со скоростью $\mathbf{v}$. Ана-
гично в состоянии ψ_- имеем $\mathbf{j} = -\mathbf{v}\rho$.

Используя оператор (4), можно построить оператор $\tilde{H}$ несколько более
щего вида

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} 2H & \mu \\ \mu & 0 \end{pmatrix} \quad (\mu = \sqrt{m_1^2 - m_2^2},\ m_1 > m_2 > 0), \tag{7}$$

где H — оператор (4), в котором $m = m_2$. Оператор $\tilde{H}$ действует в пр странстве пар элементов $\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}$ и при заданном импульсе $\mathbf{p}$ имеет 4 со ственных значения, которые определяются равенствами

$$E = \pm\sqrt{m_1^2 + p^2} \pm \sqrt{m_2^2 + p^2}. \quad (8$$

В самом деле, если

$$\begin{pmatrix}2H & \mu\\ \mu & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix} = E\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix},$$

то

$$2H\psi_1 + \mu\psi_2 = E\cdot\psi_1,$$
$$\mu\psi_1 = E\cdot\psi_2,$$

откуда $H\psi_1 = \frac{1}{2}\left(E - \frac{\mu^2}{E}\right)\psi_1$. Так как $\psi_1 \neq 0$, то, в силу свойства II опера тора H, имеем $\frac{1}{2}\left(E - \frac{\mu^2}{E}\right) = \pm\sqrt{m_2^2 + p^2}$ и, следовательно, E опред ляется равенствами (8). Соответствующие собственные векторы имеют ви

$$\begin{pmatrix}\psi_1\\ \frac{\mu}{E}\psi_1\end{pmatrix}, \quad (9$$

Каждый уровень (8) невырожден, а собственные векторы (9) одн временно являются и собственными векторами проекции $\begin{pmatrix}\frac{\vec{\Sigma}\mathbf{p}}{p} & 0\\ 0 & \frac{\vec{\Sigma}\mathbf{p}}{p}\end{pmatrix}$ опер тор-спина на направление импульса. Мы можем истолковать собстве ные функции (9) как стационарные состояния двух частиц — античасти массы m_1 и m_2, движение которых отнесено к системе координат, св занной с центром масс этих частиц. С такой точки зрения можно подой и к ранее рассмотренному оператору H, который получается из $\tilde{H}$ п $m_1 = m_2 = {}^1/_2\ m$ и замене $\mathbf{p}$ на ${}^1/_2\ \mathbf{p}$.

Уравнение Шредингера

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t} = (\vec{\sigma\mathbf{p}} \times J_0 + mI \times T)\psi$$

инвариантно относительно поворотов системы координат вокруг цент масс. При отражении импульс $\mathbf{p}$ заменяется на $-\mathbf{p}$ и, как легко видет частицы заменяются античастицами.

Отметим также, что оператор $\tilde{H}$ имеет фиксированный непрерывн спектр, заполняющий интервалы $m_1 + m_2 \geqslant E \geqslant m_1 - m_2$, $-(m_1 + m_2)$ $\leqslant E \leqslant m_2 - m_1$ и соответствующий связанным состояниям системы дв частиц с массами m_1, m_2

Уравнение $i\frac{\partial\psi}{\partial t} = \tilde{H}\psi$ описывает столкновения частиц с масса m_1, m_2 $(m_1 \geqslant m_2)$ относительно системы координат, связанной с центр масс этих частиц.

Поступило
11 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. А. Смородинский, Усп. физ. наук, 67, в. 1 (1959). [2] М. С. Ливш ДАН, 97, №№ 3 и 4 (1954). [3] М. М. Альперин, ДАН, 125, № 6 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ФИЗИКА

И. А. УРУСОВСКИЙ

ДИФРАКЦИЯ ЗВУКА НА ПЕРИОДИЧЕСКИ НЕРОВНОЙ И НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

(*Представлено академиком Н. Н. Андреевым 26 XI 1959*)

Рассматривается плоская задача о дифракции звука на периодически еровной и неоднородной поверхности с заданной нормальной акустичекой проводимостью. Исходя из интегрального уравнения для акустичекого давления p на поверхности ([1]), представляющего собой частный лучай формулы Грина, и сохраняя обозначения ([1]), получаем для пребразования Фурье от p конечноразностное уравнение

$$F(u) = 2\Pi(u) + \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \alpha_m(u) F(u + mq), \tag{1}$$

де

$$\alpha_m(u) = \frac{k}{2d} \int_0^d e^{-imqx} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iu\tau} \left\{ \frac{H_1^{(1)}(kr)}{r} i[\zeta(x+\tau) - \zeta(x) - \tau\zeta'(x)] + \right.$$

$$\left. + H_0^{(1)}(kr) \frac{\eta(x)}{n_z(x)} \right\} d\tau; \tag{2}$$

десь $d = 2\pi/q$ — период решетки; $r = \sqrt{\tau^2 + [\zeta(x+\tau) - \zeta(x)]^2}$. Полоким далее, что $\zeta(x)$ — четырежды дифференцируемая функция, $\eta(x)$ кусочно непрерывна и имеет в точках непрерывности односторонние производные. Решение уравнения (1) ищем в виде

$$F(u) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{2\Pi(u+nq) X_n(u+nq)}{1 - \alpha_0(u+nq)}.$$

Отсюда получаем бесконечную систему линейных уравнений для $X_n(u)$

$$X_n(u) + \sum_m C_{n,m}(u) X_m(u) = \delta_n, \tag{3}$$

де $\delta_0 = 1$, $\delta_n = 0$ при $n \neq 0$; $C_{n,n}(u) = 0$, $C_{n,m}(u) = \alpha_{n-m}(u - nq)/[\alpha_0(u - nq) - 1]$ при $m \neq n$.

При исследовании коэффициентов системы (3) удобно выделить из ункции $\alpha_m(u)$ содержащиеся в ней особенности. Можно показать, что $_m(u) = \alpha_m^{(1)}(u) + \alpha_m^{(2)}(u)$, где

$$\alpha_m^{(1)}(u) = i\zeta_m [(mqu/\sqrt{k^2 - u^2}) + \sqrt{k^2 - (u+mq)^2} - \sqrt{k^2 - u^2}] +$$

$$+ k\eta_m/\sqrt{k^2 - u^2}; \qquad \zeta_m = \frac{1}{d} \int_0^d \zeta(x) e^{-imqx} dx;$$

$$\eta_m = \frac{1}{d} \int_0^d [\eta(x)/n_z(x)] e^{-imqx} dx; \quad \mathrm{Re,Im}\sqrt{k^2 - u^2} \geqslant 0.$$

$\alpha_m^{(2)}(u)$ выразится формулой (2), если в ней заменить $H_1^{(1)}(kr)/r$ и $_0^{(1)}(kr)$ соответственно разностями $[H_1^{(1)}(kr)/r] - [H_1^{(1)}(k|\tau|)/|\tau|]$ и

$H_0^{(1)}(kr) - H_0^{(1)}(k|\tau|)$. Функции $\alpha_m^{(2)}(u)$ всюду непрерывны и стремятся к нулю как при $u \to \pm\infty$, так и при $m \to \pm\infty$. Интегрируя по частям соответствующее число раз выражение для $\alpha_m^{(2)}$ и мажорируя получающиеся при этом интегралы, нетрудно доказать, что условие Коха $\sum_{n,m} |C_{n,m}(u)|^2 < \infty$ выполнено всюду, кроме значений $u = \pm k + nq$ при $\eta_0 = 0$ *. Следовательно (²), для всех u (кроме $u = \pm k + nq$ при $\eta_0 = 0$) решение системы (3) имеет вид

$$X_m(u) = \Delta_m(u)/\Delta(u), \tag{4}$$

где $\Delta(u)$ — определитель системы **, $\Delta_m(u)$ — алгебраическое дополнение элемента $C_{0,m}(u)$. $\Delta(u)$ и $\Delta_m(u)$ могут быть вычислены с желаемой степенью точности методом редукции (²). Легко заметить периодичность определителя системы: $\Delta(u+q) = \Delta(u)$.

При $\eta_0 = 0$ и $u \to \pm k + nq$ по крайней мере некоторые элементы $C_{n,m}(u)$, расположенные по n-й строке определителя $\Delta(u)$, стремятся к бесконечности, так что, вообще говоря ***, $|\Delta(u)| \to \infty$. При этом и $|\Delta_m(u)| \to \infty$, если только не все элементы системы, обращающиеся в бесконечность, принадлежат к центральной строке, не входящей в $\Delta_m(u)$. В этом случае (4) дает разрешимую неопределенность типа ∞/∞. Действительно, замечая, что $\sqrt{1-(u/k)^2}\,\alpha_m(u) \to \eta_m \pm imq\zeta_m$ при $u \to \pm k$, помножим числитель и знаменатель в (4) на $\sqrt{1-[(u-nq)/k]^2}$, умножая на этот множитель элементы строк номера n в определителях $\Delta(u)$ и $\Delta_m(u)$. При этом, если $2k \neq Nq$, где N — целое, получаемые произведения остаются конечными и при $u = nq \pm k$. При $2k = Nq$, когда на длине периода укладывается целое число полуволн, в бесконечность обращаются сразу две строки в определителях, и для раскрытия неопределенности при $u \to nq \pm k$ определители следует множить на $\sqrt{1-[(u-nq)/k]^2}\,\sqrt{1-[(u-nq\mp Nq)/k]^2}$. Таким образом, во всех перечисленных случаях (4) дает решение системы (3) ****. Очевидно, $X_m(u) \to \delta_m$ как при $u \to \pm\infty$, так и при $m \to \pm\infty$.

Выражение для звукового давления на отражающей поверхности получим в виде обратного преобразования Фурье функции $F(u)$. Так например, в случае падающей плоской волны вида $p_i = \exp i(k_x^0 X - k_z^0 Z)$

$$p[x, \zeta(x)] = 2\sum_{m,n} X_{m-n}(-k_x^n)\,C_n(k_z^0)\,\{1/[1-\alpha_0(-k_x^n)]\}\,e^{ik_x^m x}, \tag{5}$$

где $k_x^n = k_x^0 + nq$, $C_n(\varkappa) = \frac{1}{d}\int_0^d e^{-i[\varkappa\zeta(x)+nqx]}\,dx$.

Поле звукового давления отраженных от поверхности волн $p_r(X, Z)$ выразим по формуле Грина через найденные значения $p(x, \zeta)$. Ограничивая рассмотрение случаем $Z \geqslant \max\zeta(x)$, получим

$$p_r(X, Z) = \frac{1}{4\pi}\sum_n \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\varkappa_x X + \varkappa_z Z)} C_n(\varkappa_z)\,\frac{k}{\varkappa_z}\,\Phi_n(\varkappa_x)\,d\varkappa_x, \tag{6}$$

---

* Случай равенства нулю знаменателя в выражении для $C_{n,m}(u)$, что, как можно показать, соответствует бесконечной плотности потока энергии, вытекающего из отражающей поверхности при падении на нее плоской волны, исключаем из рассмотрения.

** Можно доказать, что $\Delta(u) \neq 0$. Впрочем, для поверхности с достаточно пологими неровностями и малыми неоднородностями, когда система (3) вполне регулярна, это очевидно.

*** Исключение составляют случаи $\eta_m = \pm imq\zeta_m$ при всех m.

**** Если структура поверхности такова, что коэффициенты ζ_n, η_n отличны от нуля лишь при нечетных значениях n, то $\alpha_{2m}(u) \equiv 0$.

где $\Phi_n(-\varkappa_x) = (\varkappa_z/k)\,F(\varkappa_x^n) + \sum_m [imq\zeta_m(\varkappa_x/k) + \eta_m]\,F(\varkappa_x^{n+m})$, $\varkappa_x^n = \varkappa_x + nq$,

$\varkappa_z = \sqrt{k^2 - (\varkappa_x)^2}$; $\mathrm{Re},\ \mathrm{Im}\,\varkappa_z \geqslant 0$.

Нетрудно получить оценку $C_n(\varkappa) = \delta_n - i\varkappa\zeta_n + \varepsilon$, $|\varepsilon| \leqslant \varkappa^2\overline{\zeta^2}/2$, где $\overline{\zeta^2}$ — среднеквадратичное значение функции $\zeta(x)$. Отсюда следует, что $|C_n(\varkappa_z)\,k/\varkappa_z| \to \infty$ при $\varkappa_x \to \pm k$, $n = 0$. Однако $\Phi_0(\varkappa_x)$ при этом обращается в нуль и подынтегральная функция остается конечной. Так, полагая в (1) $u = \varkappa_x$ и группируя члены, содержащие $k/\varkappa_z$, имеем

$$\Phi_0(-\varkappa_x)\,k/\varkappa_z = 2F(\varkappa_x) - 2\Pi(\varkappa_x) - \sum_m [i\zeta_m(\varkappa_z^m - \varkappa_z) + \alpha_m^{(2)}(\varkappa_x)]\,F(\varkappa_x^m),$$

где $\varkappa_z^n = \sqrt{k^2 - (\varkappa_x^n)^2}$.

В случае падающей плоской волны (6) сводится в сумме брэгговских спектров (однородных и неоднородных)

$$p_r(X, Z) = \sum_l e^{i(k_x^l X + k_z^l Z)} \sum_n C_n(k_z^l)\,\frac{k}{k_z^l}\,b_{n,l},$$

где

$$b_{n,l} = \sum_s C_s(k_z^0)\,[1 - \alpha_0(-k_x^s)]^{-1}\Big[(k_z^l/k)\,X_{l-n-s}(-k_x^s) + \\ + \sum_m (\eta_m - imq\zeta_m k_x^l/k)\,X_{l-n-m-s}(-k_x^s)\Big].$$

Раскрывая содержащуюся здесь неопределенность типа 0/0, получаем

$$(k/k_z^l)\,b_{0,l} = -C_l(k_z^0) + \sum_s C_s(k_z^0)\,[1 - \alpha_0(-k_x^s)]^{-1}\Big\{2X_{l-s}(-k_x^s) - \\ - \sum_m [i\zeta_m(k_z^{l-m} - k_z^l) + \alpha_m^{(2)}(-k_x^l)]\,X_{l-m-s}(-k_x^s)\Big\}.$$

Отметим некоторые следствия полученных результатов:

1) Если падающая плоская волна распространяется вдоль поверхности ($k_z^0 = 0$), то полное поле p всюду равно нулю. Действительно, правая часть (5) обращается в нуль в случае $k_z^0 = 0$, так как при $\eta_0 \neq 0$ $|\alpha_0(\pm k)| = \infty$, а при $\eta_0 = 0$, как легко видеть из (4), $X_m(\pm k) = 0$ для всех m.

2) При $\eta_0 = 0$ и $2k \neq Nq$ имеем

$$X_m(mq \pm k) = (\xi_m^{\pm} + \varepsilon_2)\,\Big|\Big[\sum_n \xi_n^{\pm} C_{-n,0}(\pm k) + \varepsilon_3\Big],$$

где $\xi_n^{\mp} = \eta_n \pm inq\zeta_n$; ε_s означает сумму произведений недиагональных коэффициентов системы (3), состоящих не менее чем из s сомножителей. Если $M = \max(|\eta_n|, |nq\zeta_n|) \to 0$, то $\varepsilon_s \to 0$ не медленнее, чем M^s. Кроме того, с точностью до слагаемых порядка M^2 имеем $C_{n,0}(\pm k) \approx -\alpha_n^{(1)}(\pm k - nq) = -\sqrt{k/q}\,\xi_{\pm}^n/\sqrt{\pm 2n - n^2q/k}$. Следовательно (по крайней мере для достаточно пологих и однородных ($M \ll 1$) поверхностей), $|X_m(mq \pm k)| \gg 1$, если только $|\xi_m^{\pm}|$ не слишком малы по сравнению с $\max|\xi_n^{\pm}|$. Например, для жесткой поверхности ($\eta(x) \equiv 0$)

$$X_m(mq \pm k) \approx \\ \approx \pm im\zeta_m\Big\{\sqrt{qk}\sum_{n=1}^{\infty} n^2\zeta_n\zeta_{-n}\,[(1/\sqrt{\pm 2n - n^2q/k}) + (1/\sqrt{\mp 2n - n^2q/k})]\Big\}^{-1}.$$

С другой стороны, если для падающей плоской волны положим $k_x^0 = k - mq$, то скользящий вдоль поверхности спектр m-го номера имеет амплитуду, равную $A_m = 2X_m(mq - k) + O(1)$. Отсюда видно, что

амплитуды скользящих спектров могут достигать сравнительно больших значений *. Это явление может наблюдаться при любом q/k, причем оно выражено несколько менее резко, если $Nq = 2k$, зато при этом появляется сразу два скользящих спектра. Очевидно также, что это явление свойственно как неровной, так и, вообще говоря, плоской периодически неоднородной поверхности.

При $\eta_0 = 0$ $|A_m|$ возрастает с увеличением степени пологости и однородности поверхности и может повысить любое заданное значение; при $0 < |\eta_0| \ll 1$ с уменьшением M $|A_m|$ сначала возрастает, достигая максимального значения (порядка $\sqrt{q/(k\eta_0)}$), а затем стремится к нулю.

Очевидно, поле дифрагированных волн p_r можно трактовать как результат интерференции рассеянных от каждой ячейки волн (с учетом их дифракции на остальных ячейках поверхности). При этом вклад каждой ячейки в результирующее поле p_r достаточно далеко от поверхности можно охарактеризовать некоторой характеристикой направленности $\varphi(\theta)$ рассеянных волн; θ — угол рассеяния. Можно показать, что $A_n = \sqrt{1-\varepsilon}\,\varphi(\theta_n)\cos\theta_0/\cos\theta_n$, где ε — относительная доля энергии, поглощаемая поверхностью, A_n — амплитуда n-го спектра, $\theta_n = \arcsin(k_x^n/k)$; условие нормировки для $\varphi(\theta)$ выбрано в виде $\Sigma\varphi(\theta_n)\varphi^*(\theta_n)\cos\theta_0/\cos\theta_n = 1$ (суммирование по всем n, для которых θ_n вещественны). Множитель $\cos\theta_0/\cos\theta_n$ неограниченно возрастает при $|\theta_n| \to \pi/2$, а $\varphi(\theta_n) \to 0$, так как скользящие под малыми углами к поверхности первично рассеянные волны рассеиваются неровностями и неоднородностями решетки по другим направлениям, и притом тем интенсивнее, чем меньше угол скольжения. При этом отношение $\varphi(\theta_n)/\cos\theta_n$ остается конечным. С уменьшением $|\eta_0|$ и увеличением степени пологости и однородности поверхности степень затухания первичных волн, рассеянных каждой ячейкой под малыми углами скольжения, уменьшается. При этом роль «фокусирующего» множителя $\cos\theta_0/\cos\theta_n$ может стать доминирующей, что приведет к возрастанию амплитуд скользящих спектров. Если не учесть акустического взаимодействия соседних ячеек, и следовательно пренебречь затуханием скользящих вдоль поверхности волн, то, вообще говоря, получим $\varphi(\pm\pi/2) \neq 0$, и в рассматриваемом приближении амплитуды скользящих спектров станут бесконечными как в [4]. С этой точки зрения роль многократных отражений сводится к уменьшению амплитуд скользящих спектров до конечных значений путем «перекачки» энергии скользящих волн в брэгговские спектры других направлений. С другой точки зрения увеличение амплитуды при $\theta_n \to \pi/2$ объясняется свойством решетки сильнее фокусировать энергию в скользящих спектрах, вследствие того, что эффективная зона Френеля для них больше, чем для других спектров.

Если поверхность достаточно пологая (выполнены предпосылки решения [1]), то можно положить $\alpha_m(u) \approx \alpha_m^{(1)}(u)$. Получающееся при этом приближенное решение, представляющее параллельную формулировку метода [5] для не абсолютно податливой поверхности, охватывает все качественные особенности точного решения.

В заключение отметим, что $\alpha_m^{(2)}(u)$ можно представить в виде разложения в ряд по элементарным функциям.

Работа выполнена под руководством Г. Д. Малюжинца.

Акустический институт
Академии наук СССР

Поступило
24 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. А. Урусовский, Акустич. журн., 5, 3, 355 (1959). [2] Л. В. Канторович, Усп. матем. наук, 3, № 6, 89 (1948). [3] Л. Н. Дерюгин, ДАН, 94, № 2, 203 (1954). [4] Л. М. Бреховских, ЖЭТФ, 23, 275 (1952). [5] Ю. П. Лысанов, Акуст. журн., 2, 2, 182 (1956).

* В [3] это явление было названо «поверхностным резонансом».

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ГИДРОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР О. А. АЛЕКИН и Л. В. БРАЖНИКОВА

К ИЗУЧЕНИЮ СТОКА РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ С ЗЕМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Величина стока растворенных веществ в настоящее время известна более или менее достоверно лишь для СССР ([1]), США, Швеции. Для всей земной поверхности размер стока может быть выражен лишь ориентировочными величинами. Между тем познание его, несомненно, представляет большой научный интерес для характеристики интенсивности денудационных и аккумулятивных явлений, протекающих на земной поверхности в процессе речного стока.

Подсчет стока растворенных веществ для всей суши затруднялся отсутствием необходимых данных по химическому составу рек разных материков. Вероятно, еще не скоро будет собран материал, который позволил бы произвести достаточно полный и точный расчет, тем более, что и необходимых для этого сведений по водному стоку рек также недостаточно. Поэтому пока делаются лишь попытки методом аналогий подсчитать эту важную величину ([2–8]). К сожалению, далеко не все авторы указывают, входят ли в рассчитанные ими величины стока биогенные вещества, микроэлементы, коллоиды, органические вещества, какова форма выражения ионов угольной кислоты. Отсутствие этих сведений затрудняет сравнение приводимых ими данных.

Методы, применяемые при подсчете стока растворенных веществ с земной суши, можно подразделить на следующие группы:

1. Расчет на основе экстраполяции показателя стока для изученной области на неизученную ([2–4]). Однако допускаемое при этом равенство показателей для всей земной суши весьма условно.

2. Расчет пропорционально водному стоку ([8,9]). Погрешность, вызванная в этом случае уравнением минерализации воды на всей земной суше, увеличивается еще погрешностью, допускаемой при определении водного стока.

3. Расчет, основанный на оценке примерных величин минерализации речных вод отдельных географических зон по имеющимся данным о химическом составе воды рек ([7]). Этот прием имеет преимущество перед предыдущими, но чрезвычайная бедность и несистематичность опубликованных гидрохимических материалов по рекам зарубежных стран и недостаточность сведений по их водному стоку вносит в расчет значительные погрешности.

Для расчета размера главной составляющей стока растворенных веществ земной суши, ионного стока, нами также использован метод аналогий в применении его к показателям ионного стока. Земная суша подразделена нами на зоны, для которых приняты величины показателя ионного стока по аналогии с территорией СССР, в настоящее время наиболее изученной в этом отношении. Основой для выделения зон явилась совокупность характерных для каждой зоны физико-географических условий, с которыми тесно связан химический состав речной воды. При этом были учтены выделенные Н. Н. Ивановым ([10]) области увлажнения и свойственные им типы растительности, границы которых были корректированы применительно к данным целям сведениями по почвам и геологии. Нетрудно видеть, что выде-

ленные зоны в общих чертах довольно сходны с географическими зонами, особенно для южных и северных районов. Разумеется, растительный покров в данном случае играет роль косвенного показателя, хотя, возможно, его значение и довольно существенно ([11]). Для отсутствующих на территории СССР тропических и субтропических зон величины показателей были корректированы по имеющимся гидрохимическим материалам.

Наиболее сложным делом было установление показателей стока для горных районов. Высокая увлажненность, резко меняющаяся с высотой и ориентацией склонов, разнообразие литологических и гидрогеологических условий создают пестроту величин показателя ионного стока.

При подсчете ионного стока с территории Азии и Европы были использованы уже имеющиеся сведения по Европейской и Азиатской территориям СССР ([1]). Размер площадей частей света был принят по данным М. И. Львовича ([12]) и БСЭ. При подсчете площадей отдельных зон за основу была принята карта полушарий Большого Атласа мира в равновеликой проекции.

Величина ионного стока, найденная нами для всех стран света, составляет округленно 2500 млн т/год, из которых 2300 млн т/год выносится из областей, имеющих сток в океан (табл. 1). Сюда не входит возможный

Таблица 1

Размер годового ионного стока по частям света

	Площадь, млн. км²			Водный сток в океан		Ионный сток, млн. т			Показатель ионного стока, т/км²		
	имеющая сток в океан	бессточная часть	вся площадь	мм	км³	с площади, имеющей сток в океан	с бессточной части	со всей площади	для площади, имеющей сток в океан	для бессточной части	для всей площади
Азия (с Японией, Филиппинами и Цейлоном)	28,62	13,66	42,28	169	7150	583	102	685	20,4	7,47	16,2
Африка (с Мадагаскаром)	18,69	11,11	29,80	203	6050	425	35	460	22,7	3,15	15,4
Сев. Америка (с Вест-Индией, без Канадского архипелага)	19,56	0,833	20,4	315	6430	421	4	425	21,5	4,80	20,8
Южная Америка	17,069	0,931	18,00	450	8100	442	3	445	25,9	3,22	24,7
Европа (с Кавказом, без северн. островов)	9,61	1,71	11,32	265	3000	222	69	291	23,1	40,4	25,7
Австралия (с Тасманией, Новой Зеландией)	4,233	3,732	7,965	76,8	612	79	14	93	18,7	3,75	11,7
Малайский архипелаг (с Новой Гвинеей)	3,2	—	3,2	1600	5100	144	—	144	45	—	45
Вся суша	100,98	31,98	132,96	—	36442	2316	227	2543	22,9	7,10	19,1

сток с Антарктиды и Канадского архипелага, оценить который сейчас не представляется возможным даже приблизительно.

При сравнении полученных величин ионного стока с данными других авторов надо учитывать полноту форм стока растворенных веществ, которая, как уже указывалось, неодинакова у разных исследователей. Ф. Кларк, помимо 7 главных ионов, включал еще в величину стока минеральные коллоиды и частично биогенные вещества, которые составляют в среднем у него 15%.

Если уменьшить величину стока растворенных веществ у Ф. Кларка, Г. А. Максимовича и Г. В. Лопатина на 15%, то она будет значительно ближе к нашим результатам — особенно у первого из них.

Показатель ионного стока, равный по нашим расчетам 19,2 т/км² для ей суши и 23 т/км² для части ее, имеющей сток в океан, несколько ниже, м у других авторов.

Показатель стока растворенных веществ для всей земной поверхности ляется осредненной и поэтому довольно условной величиной. Тем не ме- е она является важной с точки зрения геологии и геохимии константой, рактеризующей как эрозионные, так и аккумулятивные функции речного ока. Сравнение величин показателей стока отдельных водосборов или тер- торий дает представление об интенсивности химических эрозионных роцессов для данной области по сравнению со всей сушей. Это отношение, раженное в процентах, может служить мерой данных процессов. Так, апример, для территории СССР, показатель ионного стока которой равен ,9 т/км², отношение этой величины к показателю ионного стока для всей мной поверхности составляет 93,5%. Как видно, территория СССР под- ржена химической эрозии в меньшей мере, чем вся земная поверхность среднем. То же самое отмечено Г. В. Лопатиным для территории СССР в отношении механической эрозии (⁹).

Касаясь эрозионной деятельности речного стока в части подсчета бсолютных величин химической денудации, не следует забывать справед- вых замечаний Ф. Кларка о том, что вынос растворенных веществ с тер- тории должен быть корректирован, прежде чем на его основе будет рас- итана величина химической денудации. К сожалению, это замечание не оспринято большинством исследователей.

Прежде чем рассчитывать величину химической денудации, надо вычесть стока растворенных веществ те его части, которые не связаны с эрозией чв и пород. К ним относятся двуокись углерода, переходящая из атмосфе- ы при процессах выветривания, соединения азота из атмосферы и органи- ские и минеральные вещества, вносимые в почву и затем в поверхностные оды в результате деятельности человека (промышленные и сточные воды). аиболее сложным делом является при этом выделение той части CO_2, оторая перешла в CO_3'' из атмосферы, так как неизвестна доля HCO_3', ерешедшая в раствор при растворении известняков, и доля HCO_3', образо- вавшаяся при выветривании.

Распределение величин ионного стока по странам света по нашим рас- етам находится в соответствии с размерами их площадей, хотя пропорцио- альности между ними, разумеется, нет. Наибольшая величина ионного тока, 685 млн. т, наблюдается у Азии и наименьшая, 93 млн. т,—у Австра- ии. То же самое наблюдается и в отношении ионного стока для частей атериков, имеющих сток в океан.

Иную картину мы видим для разных стран света с показателями ион- ого стока. Максимальные величины его наблюдаются в странах света наибольшей увлажненностью: в Европе (25,7 т/км²), Ю. Америке (24,7 т/км²) Сев. Америке (20,8 т/км²). Их показатели выше, чем средний показа- ель для всей земной суши (19,2 т/км²). Химическая эрозия, происходящая од воздействием большого количества выпадающих осадков, здесь наиболее нтенсивна. Помимо наибольшей увлажненности бóльшим показателям ион- ого стока способствует и наименьший процент бессточных областей у дан- ых материков. Наивысший показатель ионного стока в Европе объясняется, роме того, высокими показателями бессточной части материка (бас- йн Волги) и большими площадями увлажненных горных районов, подвер- емых сильной эрозии (особенно Альпы). Наименьшую величину показа- ля ионного стока имеет Австралия, почти половина площади которой за- ята пустынями и полупустынями, лишенными стока, и увлажненность оторой даже в части, имеющей сток в океан, наименьшая.

Величины показателя ионного стока материков, как видно, значитель- о меньше отличаются от соответствующих показателей для речных бас- йнов. Последние, например, в пределах территории СССР, имеют пока-

затель ионного стока от нескольких тонн на 1 км² в полупустынных ра
онах или северной тундре до 400—200 т/км² в горных районах. Э
является следствием осреднения характеристик при переходе от мал
водосборов к более крупным и, наконец, к целым материкам.

О полном стоке растворенных веществ с земной суши в настоящее вр
мя можно судить только в самых общих чертах. Эта величина, особенно
отношении стока в океан,— даже самые приближенные значения ее -
несомненно представляет большой интерес.

Для территории СССР мы приняли ([1], [13]) среднюю величину содержан
органического вещества в речной воде 20 мг/л, минеральных коллоид
5 мг/л, микроэлементов 1 мг/л и неорганических биогенных веществ 0,5 мг/
Условно допуская эти же концентрации для речной воды всей суш
принимая среднюю величину годового водного стока земной суши 36 000 км
получим в самом первом приближении следующие величины сто
указанных ингредиентов в океан (в млн. т): органические вещества 72
минеральные коллоиды 175, микроэлементы 36, неорганические биогенны
вещества 18. Всего 949.

Следовательно, общий сток растворенных веществ в океан, включа
щий все составляющие (неорганические и органические вещества), мож
быть приблизительно оценен в 3300 млн. т или без органических вещест
2600 млн. т.

Средняя величина для речной воды всей земной суши составляет окол
1,6 мг/л (считая HCO_3' в виде CO_3'').

Гидрохимический институт
Академии наук СССР

Поступило
30 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. А. Алекин, Л. В. Бражникова, ДАН, **114**, № 4 (1957). [2] J. Mu
r a y, Scottish Geog. Mag., **3**, 65 (1887) (цит. по ([5])). [3] T. M. R e a d e, Proc. Live
pool. Geol. Soc., 3 (1876). [4] A. P e n k, Morphologie der Erdoberfläche, Wien, 189
[5] F. W. C l a r k e, The Data of Geochemistry U. S. Geological Survey. Bull. 7
(1924) [6] А. А. Польдерварт, Химия земной коры, Сборн. Земная кора, ИЛ
1957, стр. 130. [7] Г. А. Максимович, ДАН, **93**, № 4 (1953). [8] Г. В. Лопати
ДАН, 73, № 1 (1950). [9] Г. В. Лопатин, Наносы рек СССР, М., 195
[10] Н. Н. Иванов, Зап. Всесоюзн. геогр. общ., Нов. серия, 1 (1948). [11] П. П. Воро
ков, ДАН, **81**, № 4 (1954). [12] М. И. Львович, Тр. Гос. гидрол. инст., сер. 4
в. 18 (1945). [13] Б. А. Скопинцев, Л. П. Крылова, ДАН, **105**, № 4 (1955

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Б. Я. ЛЮБОВ и А. Л. РОЙТБУРД

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАСТУЩЕГО МАРТЕНСИТНОГО КРИСТАЛЛА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 30 XI 1959)

Вопрос о термодинамическом характере роста кристалла мартенсита ляется одним из наиболее важных в теории мартенситного превращения, к как его решение позволяет определить истинную величину движущей лы процесса. Как правило, считается, что температура поверхности кри-алла мартенсита мало отличается от температуры окружающей среды, и, едовательно, мартенситное превращение можно трактовать как изотер-ческий процесс. С другой стороны, в последнее время появился д работ, в которых принимается обосновывается адиабатическая нцепция роста кристаллов мар-нсита ([1],[2]). Согласно последней, е тепло, которое выделяется при евращении, вследствие большой орости процесса не отводится от фронта превращения, следовательно, мпература превращения отличается от температуры окружающей среды q/c (q — тепловой эффект превращения на единицу объема; c — теплоемкость на единицу объема; $q/c \approx 100°$). В работе ([3]) автор, анализируя указанный вопрос, отмечает, что условия роста кристалла мартенсита могут няться во время процесса.

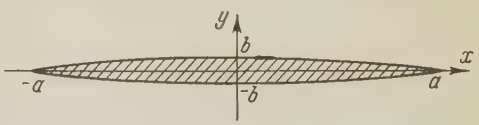


Рис. 1. Поперечное сечение кристалла

Однако все перечисленные исследования основаны на качественных рас-ждениях, в то время как ответ на поставленный вопрос может быть дан лько путем количественного рассмотрения соотношений тепловыделения теплоотвода с растущей поверхности. При таком рассмотрении льшое значение имеет форма кристалла, которая обычно вооб-не принимается во внимание. Так, например, в работе ([4]) кристалл ртенсита трактуется как пластинка бесконечной протяженности, расту-ая по толщине с постоянной скоростью. В действительности же мартен-тные кристаллы обычно имеют форму пластины с заостренными краями, ичем скорость роста в плоскости пластины значительно больше скорости ста кристалла по толщине. Очевидно, что условия выделения и отвода лла у краев и у плоских граней кристалла существенно различны. В на-оящей работе сделана попытка оценить с учетом формы кристалла темпера-рные условия в различных точках его поверхности.

Как было показано ранее ([5]), форма мартенситного кристалла может быть исана как эллиптический цилиндр с малым отношением полуосей попе-чного сечения b/a (рис. 1). Из условия минимума энергии искажений при сте кристалла следует, что радиус кривизны края кристалла (у концов льшой оси эллипса) равен ([6])

$$\rho = \frac{b^2}{a} = \frac{A}{B}\,a + \frac{2\sigma}{B}, \qquad (1)$$

где $A = \mu\,(1+1/\varkappa)\,\pi\alpha^2/2$; $B = \mu\,(1+1/\varkappa)\,\pi\,(k^2+\alpha^2)/2$; $\varkappa = 3-4\nu$; α и k – параметры дилатации и сдвига макроскопической деформации при мартенситном превращении; μ и ν — модуль сдвига и коэффициент Пуассона аустенитной матрицы; σ — поверхностное натяжение на границе аустенит – мартенсит. Как видно из выражения (1), радиус кривизны кристалла растет с увеличением значения a.

Для кристаллов, размер которых превышает некоторый критический, скорость роста в продольном направлении (вдоль оси x) определяется скоростью перемещения дислокаций, образующих поверхность раздела между кристаллом и окружающей матрицей. Зависимостью этой величины от температуры можно пренебречь и считать, что кристалл растет вдоль оси x с постоянной скоростью v. Следовательно,

$$\rho = \frac{A}{B} vt + \frac{2\sigma}{B}. \qquad (2$$

При оценочном расчете температуры в точках, близких к краям кристалла, можно в окрестностях концов большой оси заменить эллиптический контур участками параболы, имеющей в этих точках кривизну, равную кривизне эллипса. Такая аппроксимация тем точнее, чем меньше отношение b/a. Таким образом, задача нахождения температуры у концов кристалла может быть сведена к определению температуры у вершины параболы, движущейся с постоянной скоростью v вдоль оси x, причем на параболе имеет место условие ([7])

$$q\gamma \frac{dn}{dt} = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{T=T_{\text{пов}}}, \qquad (3$$

где γ — удельный вес, n — нормаль к рассматриваемой кривой, T — температура, $T_{\text{пов}}$ — температура поверхности кристалла.

Кроме того, следует иметь в виду, что на бесконечности $T = 0$ (здесь нуль условно соответствует температуре окружающей среды). Уравнение, описывающее температурное поле вокруг кристалла, имеет вид

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{1}{\chi}\frac{\partial T}{\partial t}, \qquad (4$$

где χ — температуропроводность.

Решение уравнения (4) при указанных условиях, соответствующее стационарному состоянию (очевидно, вследствие большой скорости процесс время установления стационарного режима в данном случае мало), будет

$$\frac{T}{T_{\text{пов}}} = \frac{\operatorname{erfc}\{\sqrt{\delta\,[x-vt+\sqrt{y^2+(x-vt)^2}]}\}}{\operatorname{erfc}(\sqrt{\delta})}. \qquad (5$$

Здесь

$$\operatorname{erfc}\xi = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\infty}^{\xi} e^{-t^2}dt, \quad \delta = \frac{vp}{2\chi}.$$

Следует отметить, что выражение (5) может быть использовано при расчете температурного поля также и в случае, если кривизна параболы меняется со временем при условии, что скорость изменения радиуса кривизны $\dot{\rho}$ значительно меньше скорости поступательного движения параболы v. В рассматриваемом случае это требование выполняется, так как из (2) вытекает, что

$$\dot{\rho} = \frac{A}{B} v = \frac{\alpha^2}{k^2+\alpha^2} v \approx 2{,}5\cdot 10^{-3} v \quad (\alpha \approx 10^{-2}, \quad k \approx 2\cdot 10^{-1}\ ([6])).$$

Подставив выражение (5) в условие (3), получим (рис. 2):

$$\frac{c}{q} T_{\text{пов}} = \sqrt{\pi\delta}\, e^{\delta} \operatorname{erfc}(\sqrt{\delta}) = F(\delta). \qquad (6$$

* Решение (5) получено Г. П. Иванцовым.

Используя асимптотические формулы для erfc ($\sqrt{\delta}$), можно получить вычисления $F(\delta)$ два предельных выражения:

$$F(\delta) = 1 - \frac{1}{2\delta} + \frac{3}{4\delta^2} - \ldots \quad \text{при } \delta \gg 1; \tag{7}$$

$$F(\delta) = \sqrt{\pi\delta}\, e^{\delta} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\delta} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2^k \delta^{k+1/2}}{(2k+1)!!}\right) \quad \text{при } \delta \ll 1. \tag{7'}$$

На первой стадии процесса при $t \ll 2\sigma/Av$ ρ приблизительно постоянно авно $2\sigma/B$. В этом случае при $v = 1{,}1 \cdot 10^5$ см/сек, $\chi = 0{,}1$ см^2/сек [4], 10^{-8} см [2] и $\delta = 5{,}5 \cdot 10^{-3}$, $F(\delta) \cong$ $3 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, если $q/c \approx$ $00°$, то $T_{\text{пов}} \approx 13°$, т. е. температу- края кристалла мало отличается от пературы окружающей среды.

В точке, соответствующей $x = 0$, b, поверхность кристалла почти ская. Толщина кристалла связана скоростью его роста вдоль оси x со- ошением

$$= \sqrt{\frac{A}{B} v^2 t^2 + \frac{2\sigma}{B} vt} = \sqrt{\rho v t}. \tag{8}$$

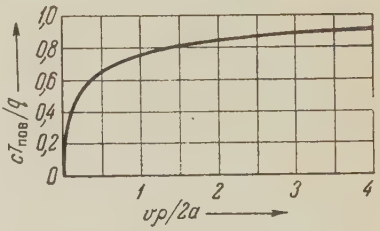
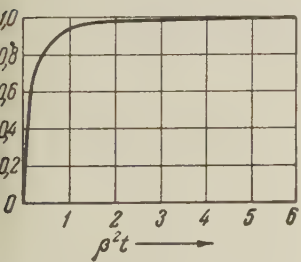


Рис. 2. Стационарная температура на кромке кристалла

Если $t \ll \frac{2\sigma}{Av}$, то $b \approx \sqrt{\frac{2\sigma}{B} vt}$. Решением соответствующей задачи лопроводности для области с плоской границей, перемещающейся в направлении оси y по закону $y = \sqrt{\rho v}\sqrt{t}$, в пренебрежении теплоотводом во внутрь кристалла будет

$$\frac{T}{T_{\text{пов}}} = \frac{\operatorname{erfc}(y/2\sqrt{\chi t})}{\operatorname{erfc}(\sqrt{\delta/2})}. \tag{9}$$



3. Изменение температуры ской поверхности кристалла во времени

Из условия (3) в данном случае следует

$$T_{\text{пов}} = \frac{q}{c} \sqrt{\pi \frac{\delta}{2}}\, e^{\delta/2} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\delta}{2}}\right). \tag{10}$$

При прежних значениях входящих в δ величин $\delta/2 = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$, $F(\delta/2) = 6 \cdot 10^{-2}$, $T_{\text{пов}} \approx$ $\approx 6°$, т. е. в начальный период роста темпе- ура на плоских гранях кристалла также мало отличается от темпера- ы окружающей среды.

При дальнейшем росте кристалла наступает период, когда $t \gg 2\sigma/Av$. ерь $b = \sqrt{A/B}\,vt$ (так как $\sqrt{A/B} \approx 0{,}05$, то скорость роста кристалла толщине оказывается значительно меньше, чем по радиусу). Темпе- ура поверхности кристалла при $x = 0$, $y = b$ определяется выражением *

$$\frac{c}{q} T_{\text{пов}} = 2\beta \sqrt{\frac{t}{\pi}}\, e^{-\beta^2 t} - 2\beta^2 t \operatorname{erfc}(\beta\sqrt{t}) + \operatorname{erf}(\beta\sqrt{t}), \tag{11}$$

$\beta = v/2\sqrt{\chi}$ (рис. 3).

---

* Решение задачи проведено при нулевых начальных условиях, что допустимо ввиду го разогрева поверхности кристалла на первом этапе роста.

Легко видеть, что если $\beta\sqrt{\tilde{t}} \approx 3$, то $T_{\text{пов}} \approx q/c$, и процесс адиабатич ский. Интересно отметить, что время достижения стационарного состояни которое в случае плоской поверхности соответствует установлению адиабат ческих условий, обратно пропорционально скорости роста ($t_{\text{стац}} \approx 9/\beta^2$). П выбранных для расчета значениях параметра $t_{\text{стац}} \sim 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ сек. По окс чании роста кристалла за меньший промежуток времени процесс в окре ности точки $x = 0$, $y = b$ не достигает адиабатической стадии.

Например, если время образования мартенситной пластины приня равным $5 \cdot 10^{-7}$ сек. ([8]), то к концу процесса температура на «плоских» гр нях кристалла все еще ниже соответствующей отсутствию теплоотвод Напротив, у закругленного края кристалла к концу процесса п $a = 5 \cdot 10^{-2}$ см, $b = 3 \cdot 10^{-3}$ см, $\rho = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ см, $\delta = 10^2$ и, согласно вы жению (7), $F(\delta) = 1$, т. е. в этой области достигаются адиабатическ условия.

Таким образом, проведенные оценки температуры на поверхности р стущего кристалла показывают, что если на начальных стадиях роста пр цесс можно рассматривать как изотермический, то к моменту завершен образования мартенситной пластины условия на ее поверхности прибл жаются к адиабатическим, причем они устанавливаются на закругленн кромке кристалла раньше, чем на его плоских поверхностях.

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии

Поступило
18 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] O. Krisement, E. Hondremont, F. Wever, Rev. Metal., № 6, 101 (195 [2] H. Knapp, U. Dehlinger, Acta Metallurg., **4**, № 3, 289 (1956). [3] M. H lert, Acta Metal., **6**, 2, 122 (1958). [4] Z. Nishiyama, A. Tsubaki et al., Phys. Soc. Japan, **13**, № 10, 1084 (1958). [5] Б. Я. Любов, А. Л. Ройтбур ДАН, **120**, № 5, 1011 (1958). [6] Б. Я. Любов, А. Л. Ройтбурд, ДАН, **131**, (1959). [7] Г. П. Иванцов, ДАН, **68**, № 4, 567 (1947). [8] R. F. Bunsha R. F. Mehl, Trans. AIME, **197**, 1251 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Ю. В. ПОПОВ и И. И. АДРИАНОВА

ДИФРАКЦИОННЫЙ МОДУЛЯТОР СВЕТА С НЕСКОЛЬКИМИ ВСТРЕЧНЫМИ ИЗЛУЧАТЕЛЯМИ УЛЬТРАЗВУКА

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 10 XII 1959)

Известны два типа высокочастотных дифракционных модуляторов ета: модулятор с рефлектором, в котором стоячие волны образуются в ре-льтате сложения падающей и отраженной от рефлектора волн (рис. 1*а*) ; модулятор, в котором стоячие волны имитируются двумя пространствен- разнесенными бегущими волнами, распространяющимися в противо-ложных направлениях (рис. 1*б*) ([2]). В модуляторе с рефлектором имеет-сто большая фазовая неодно-дность модулированного пучка ета, а глубина модуляции силь- зависит от частоты модуляции и ешних условий; в модуляторе с гущими волнами фазовая неод-родность меньше, а глубина мо-ляции, хотя и не зависит от час-ты и внешних условий, но состав-ет примерно 30% от максималь-й глубины модуляции модуля-ра с рефлектором ([3]).

Рис. 1. Варианты высокочастотных дифракционных модуляторов света: *а* — модулятор с рефлектором; *б* — модулятор с бегущими волнами; *в* — модулятор со встречными излучателями ультразвука

Описываемый дифракционный дулятор света с несколькими тречными излучателями ультра-ука по сравнению с модулятором ефлектором обладает большей ономичностью, улучшенными зовыми характеристиками, а по сравнению с модулятором с бегу-ими волнами — большей глубиной модуляции, величина которой, даже и работе на фиксированных частотах, может поддерживаться посто-нной.

В описываемом модуляторе в простейшем случае имеются два излуча-ля ультразвука (рис. 1 *в*). Они располагаются друг против друга, так о каждый из них одновременно является и излучателем в собственном ысле этого слова и рефлектором. Таким образом стоячие волны образуют-двумя встречными бегущими волнами, излучаемыми разными излуча-лями (рис. 2).

Модулятор будет эффективней, если ультразвуковые поля встречных лучателей однородны. Однородность полей достигается применением качестве излучателей ультразвука сегнетокерамики из титаната бария. льтразвуковые поля сегнетокерамики однородны во всем диапазоне излу-емых ими частот.

Модулятор может быть осуществлен не только с двумя, но и с большим слом излучателей. Вариант с четырьмя излучателями может быть назван

модулятором на скрещенных ультразвуковых стоячих волнах или с дву
скрещенными парами встречных излучателей ультразвука. В этом случ

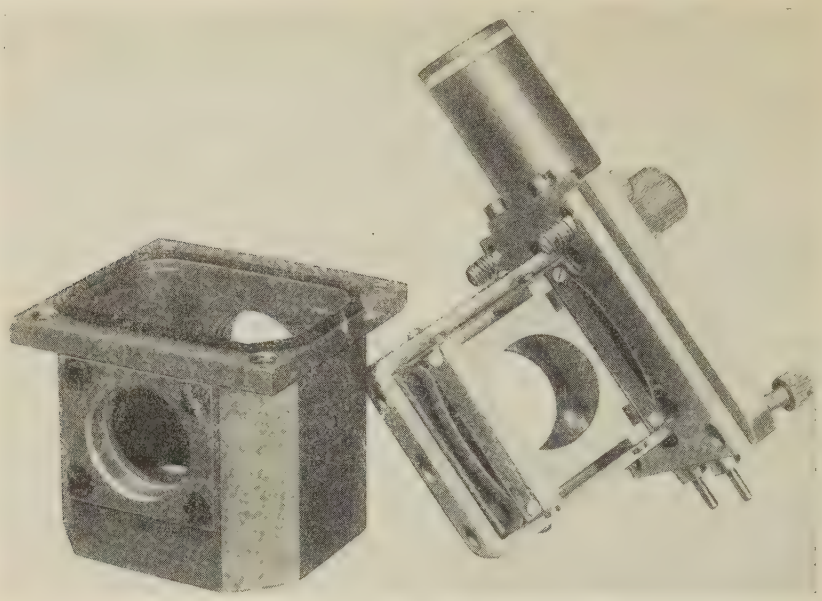


Рис. 2. Фотография модулятора с двумя встречными излучателями ультразвука

имеются две пары излучателей, ультразвуковые волны каждой пары ра
пространяются в перпендикулярных друг другу направлениях. Предел
ным случаем бесконе
ного числа излучател
будет вариант модул
тора света с цилиндрич
ским излучателем ул
тразвука. В этом случ
из титаната бария изг
товляется цилиндр, то
щина стенок которо
определяется выбранн
частотой модуляции св
та. Цилиндр возбуж
дается на собственно
частоте или на нечетны
гармониках, и тогда
жидкости, в котору
опущен цилиндр, обр
зуются концентрическ
стоячие волны.

Рис. 3. Частотные характеристики излучателей ультразвука из керамики титаната бария. По оси ординат — напряжение, необходимое для получения максимальной глубины модуляции. *1, 2, 3, 4* — характеристики отдельных излучателей; *5* — характеристика сложного излучателя

Ширина частотны
характеристик излуч
телей из керамики т
таната бария составля
около 5% от основно
частоты, что дает возможность производить модуляцию света в указанно
диапазоне частот, а не только на одной фиксированной частоте. Диапаз
частот дифракционного модулятора с несколькими встречными излуч
телями ультразвука может быть расширен до 20—25% от основной ч

оты, если применять набор из 4—5 излучателей с разными резонансными стотами (рис. 3).

Излучатели ультразвука из титаната бария легко возбуждаются не олько на первой, но и на высших нечетных гармониках, для чего требуются апряжения, не превышающие нескольких вольт. Модулятор при возбуждении излучателей на высших гармониках позволяет модулировать свет, зависимости от излучателей, с частотами от 2—3 до 20—30 Мгц. Кроме ого, возможна модуляция света в диапазоне низких частот, если возбуждающее высокочастотное напряжение дополнительно модулировать низкой частотой (рис. 4).

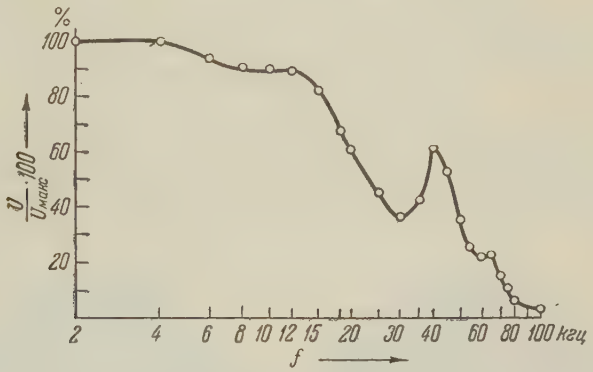


Рис. 4. Частотная характеристика дифракционного модулятора со встречными излучателями ультразвука на низких частотах. По оси ординат — величина сигнала, пропорциональная глубине модуляции

Поскольку в описываемом модуляторе стоячие ультразвуковые волны оздаются несколькими излучателями, то нужная интенсивность ультразвуковых волн достигается при меньших возбуждающих напряжениях, ем в модуляторе с рефлектором. Для получения максимальной глубины одуляции модулятором с несколькими встречными излучателями ультразвука необходимы напряжения высокой частоты порядка 1—2 в при мощности до 0,5 вт.

В качестве жидкостей, наполняющих дифракционный модулятор, целесообразно применять жидкости с малой скоростью распространения ультразвука, обладающие малым поглощением ультразвука и малым температурным коэффициентом скорости ультразвука. Практически наилучшие результаты дает ксилол и 17% раствор этилового спирта в воде. Последний бладает температурным коэффициентом скорости, близким к нулю, и может быть рекомендован в тех случаях, когда нужно иметь стабильные глубину модуляции и фазовые характеристики модулятора.

В известном дифракционном модуляторе с рефлектором интенсивность ифракционной картины, а следовательно, и глубина модуляции заметно меньшаются, если длина кюветы, скорость и частота ультразвука таковы, го отражение от излучателя ультразвуковой волны, прошедшей до рефлектора и обратно, происходит в противофазе с волной, излучаемой этим злучателем. Практически глубина модуляции может уменьшаться на 80%. ависимость глубины и фазы модуляции от скорости и частоты ультразвука, а также от размеров кюветы в модуляторе с несколькими встречными злучателями ультразвука в два раза меньше, чем в модуляторе с рефлектором. Кроме того, в модуляторе с несколькими встречными излучателями льтразвука возможно раздельное питание встречных излучателей напряжениями, разность фаз которых может регулироваться. Рациональным одбором разности фаз питающих напряжений можно поддерживать глубину модуляции на максимальном уровне, независимо от внешних условий. ри этом глубина модуляции модулятором с несколькими встречными излу-

чателями ультразвука в 3 раза больше, чем для модулятора с бегущим волнами.

Фаза модуляции света рассматриваемым модулятором остается постоянной во времени при данном режиме работы, а распределение фазы в поперечном сечении модулированного пучка света значительно однороднее, чем для модулятора с рефлектором.

Указанные характеристики дифракционного модулятора с несколькими встречными излучателями ультразвука позволят применять его не только во флуорометрах ([4]), где он будет эффективней модулятора с рефлектором но и в светодальномерах ([5]).

Поступило
2 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] O. Maerks, Zs. Phys., **109**, 598 (1938). [2] R. Bär, Helv. Phys. Acta, **9**, 67 (1936). [3] Ю. В. Попов, И. И. Адрианова, Изв. высш. учебн. зав., Геодезия и аэрофотосъемка, **1**, 49 (1959). [4] А. М. Бонч-Бруевич, В. А. Молчанов Оптика и спектроскопия, **1**, в. 2, 113 (1956). [5] Ю. В. Попов, И. И. Адрианова И. А. Тельтевский, Оптико-механич. пром., **1**, 30 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Е. М. САВИЦКИЙ и У. К. ДУЙСЕМАЛИЕВ

СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ ЛАТУНИ ЛС59-1, ЛЕГИРОВАННОЙ ЦЕРИЕМ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 19 X 1959)

Эффект «сверхпластичности» в системе Al — Zn был впервые описан А. Бочваром и З. А. Свидерской (1) у эвтектоидного и близких к нему лавов, испытанных в закаленном состоянии при повышенных темпера-

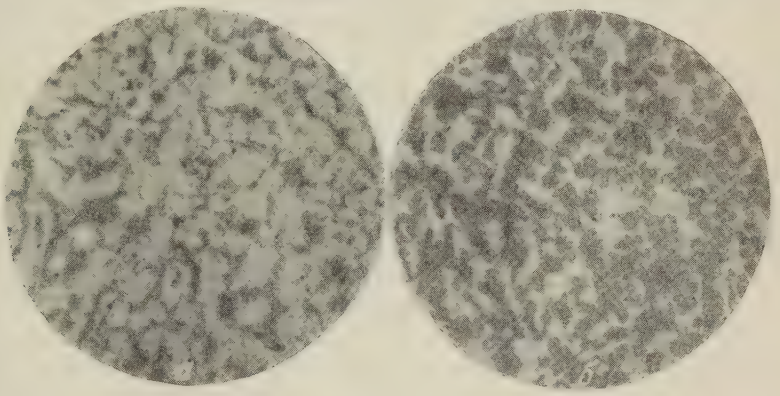


Рис. 1. *а* — микроструктура исходной латуни ЛС59-1 в деформированно-отожженном состоянии, 115 ×; *б* — микроструктура латуни ЛС59-1, легированной 0,1% церия в деформированно-отожженном состоянии, 115 ×

рах. А. А. Пресняков и В. В. Червякова описали (2,3) эффект сверхпла-ичности, обнаруженный ими у резко охлажденной при кристаллизации тектики Al — Cu, а Г. В. Старикова и А. А. Пресняков (не опубликовано) блюдали сверхпластичность у α + β-латуни.

Мы обнаружили явление сверхпластичности у туни ЛС59-1 в процессе ытания механических йств латуни, легированной церием, при различных температурах.

Таблица 1

№№ п.п.	Cu	Pb	Мишметалл	Zn	Sn	Al	Fe
1	59,0	1,0	—	ост.	сл.	сл.	сл.
2	59,0	0,99	0,1	ост.	сл.	сл.	сл.
3	59,0	1,0	0,5	ост.	сл.	сл.	сл.

Шихтовыми материалами для плавки служили медь электролитическая рки МО, цинк марки ЦВ, свинец марки С-1. Церий вводился в виде мишталла, содержавшего (в весовых процентах): La 21; Ce 51,4; Fe 0,84; 0,003; Cl 0,006; S 0,005; P 0,0006.

Приготовление сплавов производилось в графитовых тиглях емкостью кг под покровом древесного угля в высокочастотной индукционной печи та Аякс.

Мишметалл вводился в сплав перед разливкой, выдерживался в распла ленном состоянии при интенсивном перемешивании в течение 10 мин. и о ливался при 1050° в медную изложницу. Химическй состав опытных спл вов ЛС59-1 (в весовых процентах) приведен в табл. 1.

Из полученных слитков размером 670 × 240 × 32 мм и весом 45 к вытачивались образцы для испытания на разрыв с размером рабочей част 5 × 20 мм как в литом, так и в деформированно-отожженном состояни (прокат вхолодную со степенью деформации 45% и отжиг при 670° в течени 3,5 час.), которые затем испытывались на растяжение при статическом на гружении. Температура при испытаниях регистрировалась при помощ хромель-алюмелевой термопары, горя чий спай которой экранировался пр помощи алюминиевой фольги. Время вы держки при испытании было 15 мин. Н каждую температурную точку испыты валось по три образца. За меру пла тичности принималась величина отно сительного удлинения δ (в %), поскольк ку эта характеристика отображает эф фект сверхпластичности нагляднее, че сужение.

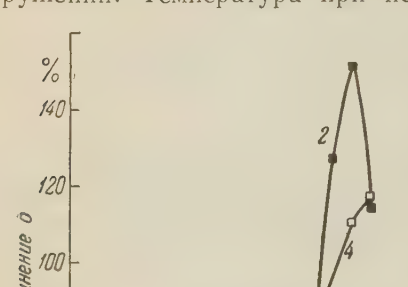


Рис. 2. Влияние температуры на пластичность латуни ЛС59-1 с церием. *1* — исходная латунь ЛС59-1 в деформированно-отожженном состоянии; *2* — ЛС59-1 +0,1% церия в деформированно-отожженном состоянии; *3* — ЛС59-1 в литом состоянии; *4* — ЛС59-1+0,1% церия в литом состоянии

Исследования микроструктуры спла вов показали, что сплавы двухфазны (рис. 1*а*, *б*).

Данные об изменении удлинения об разцов сплавов, приведенных в табл. 1 в зависимости от температуры испыта ния приведены на рис. 2. Анализ пока зывает, что удлинение δ для латун ЛС59-1 с различными добавками миш металла имеет пик в интервале 700—750 как в литом, так и в деформированно отожженном состоянии. Во всех случая добавка мишметалла приводит к увелич нию пластичности двухфазной латун при одинаковом содержании свинца. И рис. 2 видно, что исходная латунь ЛС59- с повышением температуры в област 300—500° обнаруживает зону теплово хрупкости, а далее в интервале темпе ратур 650—750° — зону пластичност характеризующуюся значительной ве личиной относительного удлинения (δ = 70% для литого состояния δ = ~90% для деформированно-отожженного состояния). Полученный на ми экспериментальный материал для исходной латуни совпадает с литера турными данными. Добавка около 0,1% церия коренным образом изменяе температурный ход удлинения образца из латуни при испытании на раст жение. Зона хрупкости сглаживается, а величина относительного удлин ния δ при температуре максимальной пластичности 750° в деформирова но-отожженном состоянии превышает 150% (рис. 3).

Вопрос об оптимальном содержании церия в латуни ЛС59-1 специальн не исследовался. Однако было установлено, что добавка около 0,1% цери способствует появлению эффекта сверхпластичности, а содержание цери в количестве 0,5% уменьшает этот эффект.

Мы не ставили своей задачей установление физико-химических причи появления эффекта сверхпластичности. Однако было замечено, что величин этого эффекта значительно зависит от скорости нагрева и времени выдерж ки образцов при температуре проявления сверхпластичности 740—750

Из диаграммы состояния системы Cu — Zn следует, что в этом температурном интервале латунь ЛС59-1 претерпевает фазовое превращение $(\alpha+\beta)\rightleftarrows\beta$. По-видимому, эффект сверхпластичности связан с метастабильным состоя-

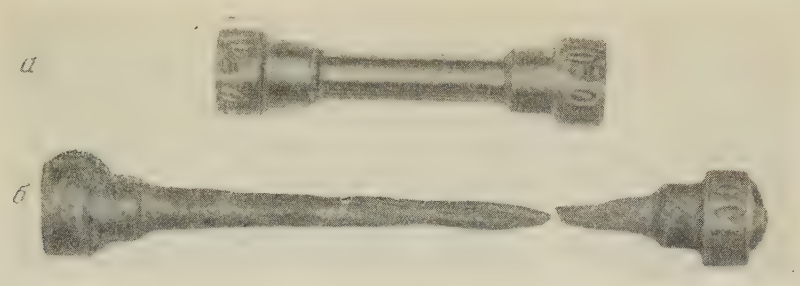


Рис. 3. Латунь ЛС59-1 + 0,1% церия. *а* — исходный образец до испытания, *б* — образец, разорванный при 750°

нием латуни ЛС59-1, легированной церием. Поэтому тепловые воздействия, приближающие сплав к равновесному состоянию (увеличение интенсивности нагрева, времени выдержки и др.), уменьшают эффект сверхпластичности.

Поступило
13 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Бочвар, З. А. Свидерская, Изв. АН СССР, ОТН, № 9 (1945).
А. А. Пресняков, В. В. Червякова, Изв. АН СССР, ОТН, № 3 (1958).
А. А. Пресняков, В. В. Червякова, Вестн. АН КазССР, № 12 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

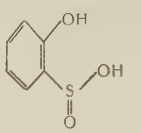
ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР И. П. АЛИМАРИН и Д. И. КУЗНЕЦОВ

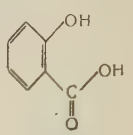
о-ОКСИБЕНЗОЛСУЛЬФИНОВАЯ КИСЛОТА — НОВЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТИВ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛОГ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Сульфиновые кислоты могут рассматриваться как аналоги карбоновых кислот. Аналитическое использование ароматических сульфиновых кислот в целом ряде случаев более выгодно, чем применение ароматических карбоновых кислот: сульфиновые кислоты лучше растворяются в воде, они осаждают некоторые металлы из более кислой среды и обладают более селективным действием ([1–4]).

Представляло интерес синтезировать и изучить аналитическое поведение *о*-оксибензолсульфиновой кислоты (I) — структурного аналога салициловой кислоты (II).



(I)



(II)

Полученная нами впервые эта кислота представляет собой бесцветные призматические кристаллы, хорошо растворимые в воде. Перекристаллизованные из эфира, они имели т. пл. 71°. Проведенный анализ показал, что процентное содержание серы в этом соединении соответствует теоретическому содержанию.

Были сняты спектры светопоглощения этой кислоты (см. рис. 1, на котором представлены лишь две выбранные кривые I для сравнения с кривой светопоглощения II) при различных значениях pH, и на основе полученных кривых светопоглощения была определена K_{OH} — кажущаяся константа диссоциации OH-группы этого реактива. В растворе сульфиновая группа диссоциирует, по-видимому, полностью, так как концентрация водородных ионов, измеренная на стеклянном электроде, в точно приготовленном 0,01 *М* растворе *о*-оксибензолсульфиновой кислоты, составляла $1{,}38 \cdot 10^{-2}$ г-ион H^+, т. е. pH 1,86; поэтому метод изобестических точек, использованный для определения K'_{OH}, неприменим для определения константы диссоциации SO_2H-группы.

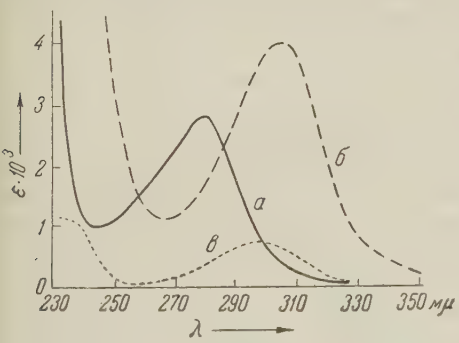


Рис. 1. Кривые светопоглощения водных растворов *о*-оксибензолсульфиновой кислоты и салициловой кислоты: *а* — неионизованная форма I (при pH 6); *б* — ионизованная форма I (при pH 11,98); *в* — неионизованная форма II (при pH 6, причем приведенная величина ε_{II} увеличена в 10 раз)

Определение K'_{OH} по этому методу ([5, 6]) производилось путем решения двух уравнений:

$$D = D_0 \left(1 + \frac{K'_{OH}}{[H^+]}\right) \text{ и } K'_{OH} = \frac{D - D_0}{D_1 - D}[H^+],$$

где D_1, D_0 и D — оптические плотности растворов, содержащих соответственно молекулы этой кислоты с ионизованной, неионизованной группой OH и смесь молекул в ионизованной и неионизованной формах; $[H^+]$ —

молярная концентрация ионов водорода в растворе, содержащем смесь молекул в вышеуказанных формах. Была вычислена средняя величина K'_{OH} из 5 значений, полученных по преобразованному уравнению:

$$K'_{OH} = \frac{D - D_0}{D_0}[H^+].$$

Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

pH	H+	D	D_0	K'_{OH}	$K'_{OH_{средн}}$
8,34	$4{,}57\cdot10^{-9}$	0,075	0,0125	$2{,}29\cdot10^{-8}$	
9,15	$7{,}08\cdot10^{-10}$	0,125	0,0125	$6{,}37\cdot10^{-9}$	
9,55	$2{,}82\cdot10^{-10}$	0,150	0,0125	$3{,}10\cdot10^{-9}$	$7{,}15\cdot10^{-9}$
9,65	$2{,}24\cdot10^{-10}$	0,165	0,0125	$2{,}93\cdot10^{-9}$	(pK'_{OH} =
10,38	$4{,}17\cdot10^{-11}$	0,200	0,0125	$6{,}26\cdot10^{-10}$	= 8,15)

Для полученного реактива, по аналогии с II, следовало ожидать образования характерных соединений с рядом металлов и, особенно, с Fe^{3+}.

Были сняты кривые светопоглощения комплексов *о*-оксибензолсульфиновой кислоты с Fe^{3+} (см. рис. 2). Из рис. 2 видно, что первый фиолетовый комплекс ($\lambda_{макс}$ = 523 — 527 мμ) существует в широком интервале pH 1,9 — 7,53 (область pH ниже 1,9 не исследовалась); сильно поглощающий 2-й комплекс ($\lambda_{макс}$ = 336 — 337,345 мμ) существует в узком интервале pH 8,34 — 8,71 и находится в равновесии с 3-м комплексом ($\lambda_{макс}$ = 406 — 410 мμ), образующимся в интервале pH 8,34 — 9,02. При значениях pH выше 9 наблюдается помутнение раствора, связанное с разрушением комплекса и образованием $Fe(OH)_3$.

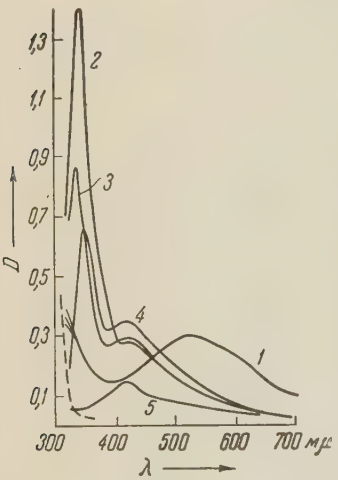
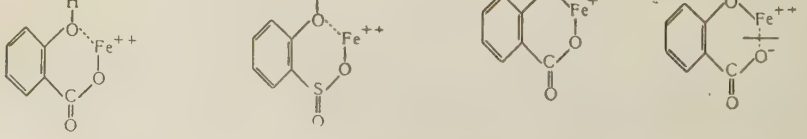


Рис. 2. Кривые светопоглощения растворов комплекса Fe^{3+} с I при различных значениях pH (представлены сплошной линией). *1*—pH 1,9—7,53; *2* — pH 8,34; *3* — pH 8,57; *4* — pH 8,71; *5* — pH 9,02. Концентрация железа — $2{,}041\cdot10^{-4}$ моль/л; *l* кюветы = 1,00 см; концентрация I=0,04 %. (Кривая светопоглощения реактива представлена прерывистой линией)

С помощью метода Остромысленского — Жоба нами было установлено, что при pH 1,9 молярное соотношение реактива и Fe^{3+} для фиолетового комплекса равно 1 : 1 (измерение проводилось при 500 мμ и 415 мμ). При pH 6 и выше компоненты буферной смеси создают помехи, и молярное соотношение установить не удалось вследствие образования ацетатных комплексов железа в этих условиях. Фолей и Андерсон (7) аналогично отмечают невозможность установления этим методом соотношения молей Fe^{3+} и сульфосалициловой кислоты в комплексных соединениях в щелочных буферных растворах. Учитывая, что при pH 1,9 диссоциация OH-группы должна целиком подавляться, а сульфиновая группа, наоборот, в этих условиях полностью ионизована и реакционноспособна, считаем, что состав фиолетового комплекса, вероятно, может быть выражен формулой:



Сравнивая данные по спектрофотометрическому изучению комплексов ксибензолсульфиновой кислоты и салициловой (или сульфосалициловой) слоты ([8-11]) с Fe^{3+} (см. табл. 2), можно найти аналогию в поведении их кислот: они образуют три комплексных соединения с Fe^{3+}, причем

Таблица 2

Кислоты	Порядковый номер комплекса	Интервал pH существования комплекса	$\lambda_{макс}$	$\varepsilon_{макс}$	Чувствительность, γ в 1 мл
Оксибензолсульфиновая	1	1,9—7,53	523—527	1440	0,4
	2	8,34—8,71	336—337,345	6960	0,08
	3	8,34—9,02	406—410	1620	0,35
льфосалициловая	1	0,7—2,0	497	1800*	0,3*
	2	4,8—5,8	464	4300*	0,13*
	3	выше 8	427	5750*	0,1*

* Рассчитано нами по литературным данным ([8]).

ксимумы светопоглощения 1-го и 3-го комплексов почти совпадают; кое же соотношение реактив : Fe^{3+} в первом фиолетовом комплексе; чувствительность реакции одного и того же порядка.

Устойчивость фиолетового комплекса (I) с Fe^{3+} (несколько дней), а кже подчинение законам светопоглощения даже в интервале довольно изких концентраций 0,18—0,9 γ Fe^{3+} 1 мл позволяет использовать этот реактив ля количественного определения железа.

о-Оксибензолсульфиновая кислота образует с некоторыми другими металлами растворимые комплексы, главным образом, в щелочной среде в, том числе и окрашенные: оранжево-красный с уранил-ионом, бурый с кобальтом, желто-бурый с никелем, изумрудно-зеленый с медью. Представлялось интересным рассмотреть реакцию U(VI) с этим реактивом. ами была получена кривая зависимости оптической плотности раствора комплекса урана I от pH раствора (рис. 3), на которой имеются два заметно выраженных максимума. редположение о существовании двух комплексных соединений U(VI) с *о*-оксибензолсульфиновой кислотой в лабокислой (pH 6,56) и в слабощелочной (pH 8,71) средах подтвердилось, огда были получены кривые светопоглощения растворов комплексов при гих значениях pH (максимум кривой светопоглощения 1-го комплекса асположен при 326 мμ, а второго — при 362 мμ).

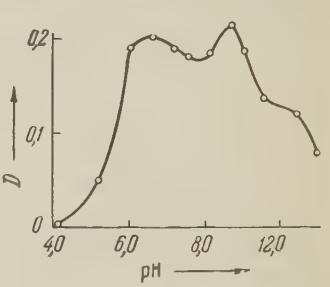


Рис. 3. Кривая зависимости *D* раствора комплекса UO_2^{2+} с I от значения pH. Концентрация урана $1{,}68 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Чувствительность реакции нашего реактива с ураном при pH 8,71 в ратном буфере составляет 1,4 γ U в 1 мл. Подчинение законам светопоглощения существует даже в интервале концентраций 2—50 γ U в 1 мл, то можно использовать для количественного определения урана. Чувствительность сульфосалицилатной реакции равна 7γU в 1 мл ([12]).

Наконец надо отметить, что наличие сульфиновой группы в молекуле писанного реактива обусловливает образование нерастворимых осадков Ti, Zr, Th, U(IV), Sc, Bi и некоторыми другими металлами. Особенно нтересно поведение желто-оранжевого осадка *о*-оксибензолсульфиновой ислоты с Ti: он не экстрагируется органическими растворителями, но астворяется в тех, которые смешиваются с водой и содержат спиртовую руппу. Осадки остальных перечисленных катионов этим свойством не

обладают. Кривая светопоглощения раствора комплекса Ti с (I) при р
1 –2 в смеси с этиловым или изопропиловым спиртом при соотношен
1 : 1 (оптимальные условия реакции) имеет максимум при $\lambda = 329$—330 н
($\varepsilon_{макс} = 1160$). Чувствительность данной реакции (0,4 γ Ti в 1 мл), подч
нение ее законам светопоглощения для интервала концентраций 3,5—50
Ti в 1 мл, устойчивость во времени (12 час.) позволяют использовать э
реакцию для количественного определения Ti. Интересно сказать несколь
ко слов о соединении Ti с этим органическим веществом в 96% H_2SO
Известно, что в этих условиях салициловая кислота с Ti образует красн
окрашивание. Мы убедились, что такая реакция присуща всем фенола
и соединениям с энольной группировкой, в том числе β-нафтолу, 8-окс
хинолину и др. (что может быть использовано как качественная реакци
на энольную группу). *о*-Оксибензолсульфиновая кислота в 96% H_2SO
сама окрашивается в синий цвет (качественная реакция на сульфиновую
группу), но в присутствии Ti изменяет окраску на красную.

Обсуждая полученные результаты и сравнивая свойства *о*-оксибензол
сульфиновой и салициловой кислот, а также их отношение к катионам
металлов, можно сделать некоторые выводы, представляющие определен
ный теоретический интерес. Новое органическое соединение сохраняет
почти все химические свойства, характерные для II, но в отличие от сали
циловой кислоты, реагирует с рядом металлов в более кислой среде, чт
является ее аналитическим преимуществом. Аналогичные осадки с салици
ловой кислотой в кислой среде образуются, но моментально разрушаются
с выпадением свободной кислоты. Особое свойство сульфиновой группы –
находиться в двух таутомерных формах ([13]) — повышает константу диссо
циации этой кислоты и в то же время обеспечивает образование соединени
в кислой среде. По своим физическим свойствам *о*-оксибензолсульфинова
кислота довольно резко отличается от салициловой: ее температура плавл
ния примерно в 2 раза меньше, чем у последней; она лучше растворима в воде
едва заметно флуоресцирует; хуже сублимируется (только в вакууме
сульфиновая группа этой кислоты диссоциирует нацело, pK' ее OH-группы
8,15, в то время как pK' карбоновой группы салициловой кислоты равен
3 и pK' OH-группы равен 13,4 ([11]). Сходство химических свойств этих
кислот подчеркивает действительную аналогию в их строении, различия ж
в их физических свойствах можно объяснить способностью сульфиновой
группы находиться в двух равновесных формах с четырех- и шестивалент
ным атомами серы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. J. Henning, Chem. weekbl., **51**, 519 (1955). [2] J. Thomas, J. Chem. Soc
95, 342 (1909). [3] И. П. Алимарин, С. С. Аликберов, Зав. лаб., **24**, 8
(1958). [4] T. P. Forrest, D. E. Ryan, Canad. J. Chem., **36**, 1674 (1958
[5] W. Stenström, N. Goldsmith, J. Phys. Chem., **30**, 1683 (1926
[6] C. V. Banks, A. B. Carlson, Anal. Chim. Acta, **7**, 292 (1952). [7] R. T. F
ley, R. C. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5609 (1950). [8] L. Vareill
Bull. Soc. chim. France, **22**, 873 (1955). [9] L. Vareille, Bull. Soc. chim. Franc
22, 1494 (1955). [10] А. К. Бабко, ЖОХ, **16**, 968 (1946). [11] P. Romain, J. C. Co
leter, Bull. Soc. chim. France, **25**, 867 (1958). [12] Аналитическая химия ура
и тория, М., 1956, стр. 159. [13] J. Howben, Th. Weyl, Methoden der organisch
Chemie, **9**, Stuttgart, 1955, S. 289.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ и Н. А. КУРАШЕВА

О РЕАКЦИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА С ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛОКСАНОМ

В литературе были описаны различные методы разрыва силоксанных свя-й действием на гексаметилдисилоксан серной кислоты ([1–3]), щелочей ([4,5]), Cl_3 ([6]). Наши опыты показали, что при действии четыреххлористого ти-ана на гексаметилдисилоксан при температурах, превышающих 100°, роисходит расщепление силоксанной связи с образованием триметилсилок-ихлорпроизводных титана.

При исследовании реакции расщепления силоксанной связи в гекса-етилдисилоксане четыреххлористым титаном было найдено, что, если про-есс проводится при температурах 120—200°, реакция протекает по схеме

$$TiCl_4 + (CH_3)_3\,SiOSi\,(CH_3)_3 \rightarrow Cl_3Ti\,[OSi\,(CH_3)_3] + (CH_3)_3\,SiCl;$$

ри этом получается только триметилхлорсилан и триметилсилокситрихлор-итан (выход 69,8%).

Все попытки получить продукты высших степеней замещения, а именно ис-(триметилсилокси)-дихлортитан, ни к чему не привели. Однако при по-ышении температуры реакции до 280—350° происходило образование бис-риметилсилокси)-дихлортитана по реакции

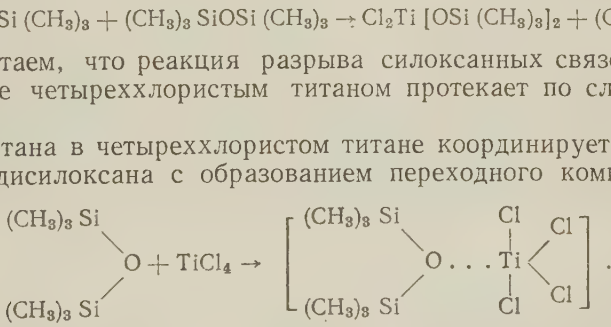
$$TiCl_4 + 2\,(CH_3)_3\,SiOSi\,(CH_3)_3 \rightarrow Cl_2Ti\,[OSi\,(CH_3)_3]_2 + 2\,(CH_3)_3\,SiCl.$$

ыход бис-(триметилсилокси)-дихлортитана 34,7%. Это показывает, го замещение галоида у титана на вторую силоксигруппу, вероятно, про-екает в результате взаимодействия триметилсилокситрихлортитана с гек-аметилдисилоксаном. Для подтверждения этого положения были постав-ены опыты, в которых на гексаметилдисилоксан действовали триметил-илокситрихлортитаном при температурах 280—320°. При этом проис-одило образование бис-(триметилсилокси)-дихлортитана (выход 43,0%) о реакции

$$Cl_3TiOSi\,(CH_3)_3 + (CH_3)_3\,SiOSi\,(CH_3)_3 \rightarrow Cl_2Ti\,[OSi\,(CH_3)_3]_2 + (CH_3)_3\,SiCl.$$

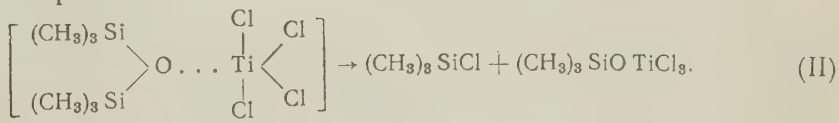
Мы считаем, что реакция разрыва силоксанных связей в гексаметил-исилоксане четыреххлористым титаном протекает по следующему меха-изму.

Атом титана в четыреххлористом титане координируется с кислородом ексаметилдисилоксана с образованием переходного комплекса:



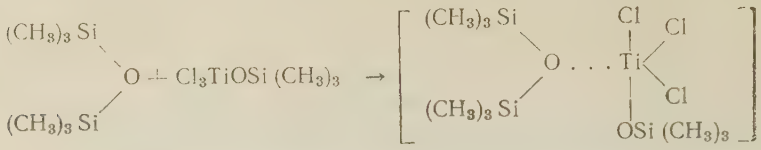
(I)

Дальнейший процесс, в результате перераспределения электронной лотности, сопровождается разрывом силоксанной связи с присоедине-ием титана к кислороду и образованием триметилхлорсилана и триметил-илокситрихлортитана:



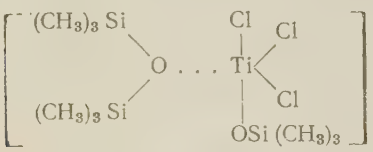
(II)

Присоединение второй силоксигруппы к атому титана происходи
вероятно, также через координацию атома титана триметилсилокситр
хлортитана с гексаметилдисилоксаном:



(III)

с последующим образованием триметилхлорсилана и бис-(триметилси
окси)-дихлортитана:



Экспериментальная часть

Получение триметилсилокситрихлортитан

Смесь 58,6 г (0,308 моля) $TiCl_4$ и 50,0 г (0,308 моля) гексаметилдисилокса
загружалась в колбу Фаворского, снабженную высоким дефлегматоро
Смесь нагревалась при температуре 120° в течение часа, затем был отогн
триметилхлорсилан 29,6 г (Cl — 32,4%) при температуре 58—60°, кубов
остаток подвергался вакуумной перегонке при температуре 62—63°/8
(лит. данные 67°/9 мм), было выделено 52,52 г триметилсилокситрихлор
лана, выход 69,8%.

Найдено %: Cl 43,56; 43,20
$C_3H_9OSiTiCl_3$. Вычислено %: Cl 43,71

Получение бис-(триметилсилокси)-дихлорт
тана. 1. Смесь 29,0 г (0, 153 моля) $TiCl_4$ и 50,0 г (0,306 моля) гексамети
дисилоксана пропускалась через кварцевую трубку, наполненную бит
стеклом и помещенную в печь. Температура в печи 350°. Собранная в при
нике, охлаждаемом водой, смесь подвергалась фракционированию. При т
пературе 87—88°/8 мм было выделено 15,6 г бис-(триметилсилокси)-дихл
титана. Выход 34,7%.

Найдено %: C 24,49; H 6,36; Si 18,8; Ti 16,40; Cl 23,5
$C_6H_{18}O_2Si_2TiCl_2$. Вычислено %: C 24,15; H 6,04; Si 18,8; Ti 16,45; Cl 23,88

2. Аналогичным образом, но при температуре печи 320° из 39,1 г (0
моля) триметилсилокситрихлортитана и 25,9 г (0,16 моля) гексаметилди
локсана выделено фракционированием (при 63°/3 мм) 20,5 г бис-(тримет
силокси)-дихлортитана. Выход 43,0%.

Найдено %: Si 18,2; Ti 15,95; Cl 24,6
$C_6H_{18}OSi_2TiCl_2$. Вычислено %: Si 18,8; Ti 16,45; Cl 23,88

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. J. Hunter, E. L. Walricket al., J. Am. Chem. Soc., 68, № 11, 2284 (19
[2] L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Wetmore, J. Am. Ch
Soc., 68, 2282 (1946). [3] W. Gilliam, R. N. Meals, R. O. Sauer, J. Am. Ch
Soc., 68, 1161 (1946). [4] L. H. Sommer, R. P. Pioch et al., J. Am. Chem. S
75, № 12, 2932 (1953). [5] К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения,
1955, стр. 322. [6] Н. Ф. Орлов, Б. Н. Долгов, М. Г. Воронков, Авт. с
110915 (1958); Бюлл. изобр. № 2, 16 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960, Том 131, № 4

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Н. БАШКИРОВ и А. И. КИСТАНОВА

ОКИСЛЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ В ПРИСУТСТВИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

В нашей лаборатории изучалось окисление парафиновых и олефиновых глеводородов в жидкой фазе в присутствии борной кислоты ([1],[2]). Было становлено, что строение молекулы углеводородов влияет на характер их кислительных превращений. В связи с этим представляло большой интерес зучить окисление нафтеновых углеводородов в тех же условиях, обеспеивающих высокую направленность процесса в сторону образования лиртов.

Для этой цели мы синтезировали по Гриньяру ряд нафтеновых углеводоодов с различной длиной боковой цепи в молекуле (*н*-амилциклогексан, -гептилциклогексан, *н*-нонилциклогексан). Константы синтезированных глеводородов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Углеводород	Найдено			Литературные данные ([3])		
	т-ра кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	т-ра кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
Амилциклогексан	77—78°/10	1,4449	0,8045	77/10	1,4445	0,8040
Гептилциклогексан	109—110°/10	1,4492	0,8101	109/10	1,4486	0,8100
Нонилциклогексан	138—139°/10	1,4530	0,8172	138/10	1,4522	0,8170

Окисление нафтеновых углеводородов проводилось при нормальном авлении азотно-кислородной смесью, содержащей 3,5% O_2, при удельном асходе окисляющего газа 1000 л/кг·час, температуре реакции 165°, родолжительности опыта 4 час. Количество добавляемой борной кислоты ставляло 5%.

Окисление осуществлялось в аппаратуре, описанной нами ранее ([1]).

По окончании опыта оксидат омылялся горячей водой и анализировал-. Характеристики оксидатов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Углеводород	Гидроксильное	Кислотное число	Эфирное число	Карбонильное число
н-Амилциклогексан	87,0	5,6	9,0	18,2
н-Гептилциклогексан	62,0	3,1	4,2	12,5
н-Нонилциклогексан	89,6	5,8	6,2	15,6

Приведенные данные показывают, что в принятых условиях главным родуктом реакции окисления нафтеновых углеводородов являются лирты.

С целью выделения спиртов оксидат омылялся водой для разложен борнокислых эфиров. Непрореагировавшие углеводороды отделялись кислородсодержащих соединений хроматографическим методом на силик геле марки АСК. В качестве вытесняющих жидкостей использовались пе ролейный эфир, выкипающий до 60°, и метанол. Сложные эфиры омыляли едким кали. Выделенные спирты очищались от кетонов через борнокисл эфиры. Для отделения бифункциональных соединений, образующихся п

Таблица 3

Спирты	Найдено			Вычислено
	т-ра кип., °С/мм	n_D^{20}	гидроксильное число	гидроксильное число
$C_{11}H_{22}O$	81—82°/1	1,4668	321	329
$C_{13}H_{26}O$	99—101°/1	1,4680	280	283
$C_{15}H_{30}O$	119—121°/1	1,4683	240	248

окислении в незначительных количествах, был применен метод хромат графии*. В качестве вытесняющих жидкостей здесь были использованы бе зол (при 60°) и метанол (при 20°). Чистые спирты были перегнаны в вакуу ме. Характеристики полученных спиртов приведены в табл. 3.

В полученных спиртах было определено содержание первичных и вт ричных спиртов ([4]). Результаты анализа приведены в табл. 4.

Чтобы установить, связано ли окисление вышеуказанных углеводород с деструкцией молекулы, спирты, выделенные из продуктов окислен *н*-нонилциклогексана, были дегидрат рованы над безводной окисью алюм ния при температуре 270° в вакуум Полученные непредельные углевод роды имели йодное число 120 (дл $C_{15}H_{30}$ следует 122). Эти углеводород были прогидрированы в среде *н*-ге тана над катализатором никель Рене при давлении водорода 30 ат, темп ратуре 180° и очищены от *н*-гептана пу тем отгонки последнего в вакууме. Сравнительная характеристика угле водородов — полученного из спиртов исходного *н*-нонилциклогекса на — приведена в табл. 5.

Таблица 4

Спирты	Содержание спиртов, мол.%	
	первичные	вторичные
$C_{11}H_{22}O$	2,7	97,3
$C_{13}H_{26}O$	2,2	97,8
$C_{15}H_{30}O$	1,5	98,5

Таблица 5

Углеводород	Т-ра кип., °С/мм	n_D^{20}	Найдено,%	
			С	Н
Углеводород, полученный из спиртов	99—100°/1	1,4532	85,62	14,38
н-Нонилциклогексан	99°/1	1,4530	85,59	14,33

Данные табл. 5 показывают, что указанные углеводороды идентичны

Таким образом, при окислении нафтенов с боковой цепью нормальног строения в присутствии борной кислоты, в принятых нами условиях обра

* Разработанный нами метод выделения бифункциональных соединений будет опуб ликован в ближайшее время.

ются спирты. Окисление протекает без деструкции молекулы окисляе-ого вещества. Образующиеся спирты являются главным образом вторич-ими с тем же числом углеродных атомов в молекуле, что и у исходного леводорода.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Башкиров, Хим. наука и пром., 1, № 3, 273 (1956). [2] А. Н. Башкиров, Шимон Пал, ДАН, 128, № 6 (1959). [3] W. Schlenk, Ann., 573, 142 (1951). [4] А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин и др., Хим. и технол. топлива и масел, 4, 7 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ХИМИ

И. И. БОЛДЫРЕВА, член-корреспондент АН СССР Б. А. ДОЛГОПЛОСК, Е. Н. КРОПАЧЕВА и К. В. НЕЛЬСОН

ЦИС-ТРАНСИЗОМЕРИЗАЦИЯ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА ПОД ВЛИЯНИЕМ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА И ЭТИЛАЛЮМИНИЙДИХЛОРИДА

Ранее нами установлено, что алюминийорганические соединения и че тыреххлористый титан вызывает изомеризацию цис-звеньев натуральног каучука в транс-звенья (1). Процесс изомеризации под влиянием указанны соединений протекает с заметной скоростью уже при комнатной темпера туре. В настоящем сообщении излагаются результаты исследования по цис трансизомеризации натурального каучука под влиянием хлористого во дорода и этилалюминийдихлорида. Изомеризующее действие хлористог водорода на ненасыщенные кислоты и стильбен было освещено ранее в ряд работ (2-7).

Нами исследовано действие сухого хлористого водорода и этилалюми нийдихлорида на бензольный раствор натурального каучука в описанны ранее условиях (1). Хлористый водород вводился в виде насыщенного бен зольного раствора. При исследовании действия хлористого водорода дл каждого образца определялась ненасыщенность, содержание хлора в поли мерной цепи и микроструктура. Последняя характеризовалась с помощь и.-к. спектров поглощения. Как и в предыдущем сообщении (1), количест венное содержание цис- и транс-конфигураций определялось по полос 840 $см^{-1}$, интенсивность и контур которой существенно различны у нату рального каучука и гуттаперчи.

Кроме того, качественно проведена проверка по другим полосам спектр (1100—1150 $см^{-1}$ и 1300—1330 $см^{-1}$)*.

В связи с частичным падением ненасыщенности полимера за счет при соединения HCl относительное содержание звеньев той или другой конфи гурации рассчитывалось в процентах к оставшимся в полимере двойны связям.

Таблица 1

Изомеризация 2% раствора натурального каучука в бензоле

Катализатор	Катализатор, вес.% к полимеру	Т-ра, °С	Продолжительность, час	Структура цепи, %			
				1,4 цис-	1,4 транс-	3,4	1,2
$Al(C_2H_5)Cl_2$	1,0	30	10	91	8	1	0
То же	1,0	90	10	85	14	1	0
То же	5,0	30	10	75	24	1	0
То же	5,0	90	10	28	65	4	0
HCl (сухой)	10,0	80	15	72	26	1	1
То же	50,0	80	15	19	78	1	1
То же	100,0	80	15	0	98	1	1

* Возможность использования полосы 1300—1330 $см^{-1}$ была отмечена в недавно опуб ликованной статье М. А. Голуба, который исследовал изомеризацию натурального кау чука и гуттаперчи под влиянием селена при температуре 180—200° (9).

Экспериментальные результаты работы приводятся в табл. 1 и на рис. 1,2.
едует отметить, что приведенные данные по относительному содержа-
ю цис-транс-звеньев характеризуют лишь качественную картину процес-
, так как в связи с уменьшением непредельности полимера точность спект-
скопических определений заметно падает. В связи с ограниченной раство-
мостью полимера не всегда представлялось возможным компенсировать
ыль двойных связей соответствующим повышением концентрации полиме-
в в исследуемых растворах. Из приведенных в табл. 1 данных следует, что
илалюминийдихлорид и хлористый водород оказывают изомеризующее
йствие на полимерную цепь натурального каучука, причем количество
анс-звеньев возрастает с увеличением концентрации изомеризующего
ента.

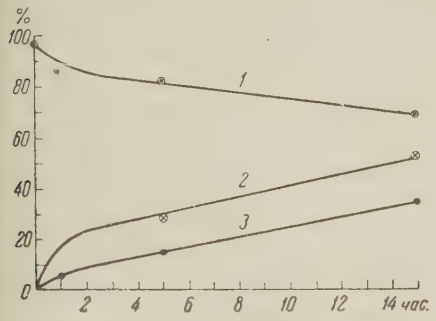


Рис. 1. Степень изомеризации полимера и количество присоединенного HCl в зависимости от длительности процесса при $t = 30°$ и весовом отношении HCl : каучук = 1. *1* — содержание двойных связей от теории в процентах; *2* — количество транс-звеньев к общему содержанию двойных связей в процентах; *3* — количество присоединенного HCl в процентах от теории

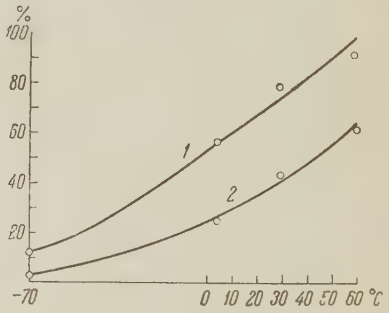


Рис. 2. Влияние температур на процессы изомеризации полимера и присоединения хлористого водорода (продолжительность процесса 15 час., весовое соотношение HCl : каучук = 1. *1* — количество транс-звеньев в процентах к общему содержанию; *2* — содержание хлора в полимере

В обоих случаях процесс изомеризации сопровождается значительным
еньшением ненасыщенности полимерной цепи. В случае этилалюминий-
хлорида, который является эффективным катализатором катионного типа
процессах полимеризации, уменьшение ненасыщенности, по-видимому,
язано, в основном с процессом внутримолекулярной циклизации ([8]).

В случае хлористого водорода уменьшение ненасыщенности связано
лько с актами присоединения хлористого водорода к двойной связи, что
люстрируется данными, приведенными на рис. 1. Содержание присоеди-
нного HCl соответствует уменьшению ненасыщенности цепи.

С увеличением продолжительности взаимодействия непрерывно пони-
ается ненасыщенность (кривая *1*), повышается относительное содержание
анс-звеньев (кривая *2* и *3*) и непрерывно увеличивается содержание хло-
в полимере (кривая *3*). Как видно из рис. 2, процессы изомеризации це-
и и присоединения HCl начинают протекать уже при температуре минус
° и сильно ускоряются при повышении температуры. При температуре
суммарное содержание двойных связей и присоединенного хлора со-
авляет только 82% от теории, что, по-видимому, обусловлено развитием
оцессов циклизации.

Определенная симбатность между процессами цис-транс-изомеризации
еньев и присоединением хлористого водорода находится в согласии со
емой процесса, изложенной ранее ([1]).

Проведенные нами опыты показали, что в указанных условиях цис-
либутадиен заметно не изомеризуется. Высокая чувствительность цис-
лизопрена к изомеризации под влиянием ионных катализаторов, ве-

роятно, находится в связи с изоструктурой звена. Этим определяется такж тот факт, что стереоспецифический синтез цис-полиизопрена осуществляет ся значительно легче, чем цис-полибутадиена.

Научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступило
26 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, ДАН 123, 685 (1958). [2] Mansfield S. Victor, The Isomerization of Cis-Trans Ethylen somers by Halogen Acids, Dissertation, Chicago, 1945. [3] Skraup, Monatsh., 12, 12 (1891). [4] Fittig, Ann., 188, 88 (1877). [5] Piotrowsky, Ber., 23, 2532 (1890) [6] Wislicensus, Ann., 248, 341 (1888). [7] Lowen, Johansen, Ber., 48, 125 (1915). [8] Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск и др., ЖОХ, 29, 6, 185 (1959). [9] M. A. Golub, J. Polymer Sci., 36, 523 (1959).

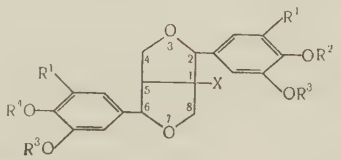
Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ХИМИЯ

А. И. ГУРЕВИЧ, М. Н. КОЛОСОВ и академик М. М. ШЕМЯКИН

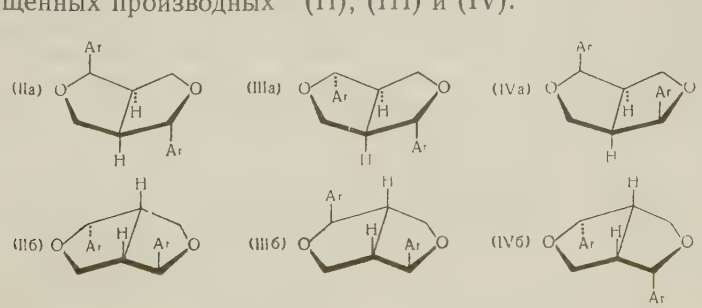
АБСОЛЮТНАЯ КОНФИГУРАЦИЯ ЛИГНАНОВ ГРУППЫ 2,6-ДИФЕНИЛ-3,7-ДИОКСАБИЦИКЛО-[3,3,0]-ОКТАНА

В настоящее время известно 11 природных лигнанов, являющихся производными 2,6-дифенил-3,7-диоксабицикло-[3,3,0]-октана, а именно: пинорезинол, (+)-, (—)- и (±)-сезамины, (+)- и (—)-азаринины, эудесмин, симплокозин, филлирин, лириодендрин и гмелинол [1-3]. Для всех перечисленных соединений сравнительно давно установлены структурные формулы (Iа)—(Iз) и изучены многие стереохимически важные превращения, но пространственное строение (в особенности абсолютная конфигурация) выяснено лишь частично. Такое положение было вызвано отсутствием критического анализа имеющихся в литературе разрозненных экспериментальных данных, хотя, как будет показано ниже, на основании имеющегося материала можно легко вывести полные пространственные формулы большинства лигнанов этой группы



(Iа), пинорезинол: $X = H$, $R^1 = R^2 = R^4 = H$, $R^3 = Me$;
(Iб), сезамин: $X = H$, $R^1 = H$, $R^2 + R^3 = R^3 + R^4 = CH_2$;
(Iв), азаринин: $X = H$, $R^1 = H$, $R^2 + R^3 = R^3 + R^4 = CH_2$;
(Iг), эудесмин: $X = H$, $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = R^4 = Me$;
(Iд), симплокозин: $X = H$, $R^1 = H$, $R^2 = H$, $R^3 = Me$, $R^4 =$ β-глюкозил;
(Iе), филлирин: $X = H$, $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = Me$, $R^4 =$ β-глюкозил;
(Iж), лириодендрин: $X = H$, $R^1 = R^3 = Me$, $R^2 = R^4 =$ β-глюкозил;
(Iз), гмелинол: $X = OH$, $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = R^4 = Me$.

Все соединения этого ряда обладают цис-сочленением тетрагидрофурановых колец. Это следует из факта образования оптически активных дилактонов диоксиметилянтарной кислоты (а не соответствующих мезо-соединений) при расщеплении оптически активных природных лигнанов и ряда их производных азотной кислотой [2-6]. Следует отметить также, что соответствующие транс-соединения должны быть сильно напряженными и, по-видимому, не могут образовываться [7]. При таком цис-сочленении возможно существование трех относительных конфигураций рассматриваемых 2,6-дифенилзамещенных производных (II), (III) и (IV).



Ранее, при рассмотрении вопроса о симметрии некоторых из этих соеди нений, уже был сделан вывод, что пинорезинол и сезамин обладают ось симметрии второго порядка, а аглюкон филлирина (филлигенол) долже быть несимметричным, вследствие чего ему (а поэтому и самому глюкозиду – филлирину) следует приписать относительную конфигурацию (II) ([2,5, 6,8-10]). В то же время изучение состава равновесных смесей, образующихся при эпи меризации (+)-сезамина и (—)-азаринина ([11]), привело к выводу, что сеза мин обладает относительной конфигурацией (III), а азаринин — конфигу рацией (II). Относительная конфигурация остальных соединений этой груп пы не была до сих пор выяснена.

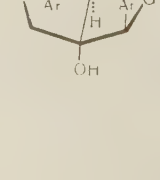
Так как известно, что метиловый эфир филлигенола является оптически антиподом диметилового эфира симплокозигенола (аглюкона симплокози на) ([12-14]), а эудесмин является оптическим антиподом диметилового эфир пинорезинола ([8, 13-15]), можно утверждать, что симплокозигенол и симпло козин имеют несимметричное строение (II), а эудесмин — симметрично строение, подобное таковому у пинорезинола.

Жесткий гидролиз метилендиоксигрупп (+)-сезамина и последующе метилирование приводят к образованию смеси диметилового эфира пинорезинола и метилового эфира филлигенола ([13,14,16]). Аналогичным путем и (—)-азаринина была получена смесь эудесмина и диметилового эфир симплокозигенола ([13,14]). Такие же смеси двух изомеров образуются и при эпимеризации (под действием спиртового HCl) метилового эфира филли генола или диметиловых эфиров пинорезинола и симплокозигенола ([9, 14, 16, 17]). Тот факт, что в этих смесях не обнаружено третьей пары изомеров, мож но рассматривать как свидетельство нестабильности последних, чего можно ожидать от соединений типа (IV). Следовательно, пинорезинолу и эудес мину нужно приписать остающееся симметричное строение (III).

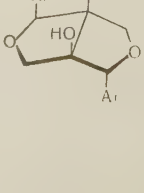
Аналогично, рассматривая результаты кислотного гидролиза лирио дендрина, следует отметить, что в этом случае получается смесь двух аглю конов, изомерных аглюкону, образующемуся при энзиматическом гидроли зе (лириорезинол С) ([3]); последний, очевидно, является нестабильным изо мером. Поскольку же данные о молекулярном вращении соответствующих производных показывают ([3]), что один из аглюконов, образующихся при кислотном гидролизе лириодендрина (лириорезинол А), соответствует по конфигурации филлигенолу, а другой (лириорезинол В) — пинорези нолу, то, следовательно, лириорезинол С и лириодендрин обладают конфи гурацией (IV).

Данные о конфигурации гмелинола менее определенны, но и в этом слу чае допустим ряд предположений. Так, вероятная напряженность или даже невозможность существования соответствующих транс-сочлененных бицик лических систем, а также почти полная идентичность у.-ф. спектров гмели нола и диметилового эфира пинорезинола ([18]), позволяют предположить что гмелинол обладает цис-конфигурацией диоксабициклооктанового ядра Тот факт, что при эпимеризации гмелинола в смеси содержатся лишь два из трех возможных изомеров — гмелинол и изогмелинол ([18, 19]), позволяет утверждать, что гмелинол не может обладать нестабильной конфигурацией типа (IV). Выбор же между остающимися возможными конфигурациями ти пов (II) и (III) косвенно может быть сделан на том основании, что изогмели нол, в отличие от гмелинола, не способен образовывать производные по тре тичному гидроксилу ([20]). Это можно расценивать как свидетельство стери ческой затрудненности реакций в случае изогмелинола, откуда для гмели нола можно предположить строение (Va) или (Vб).

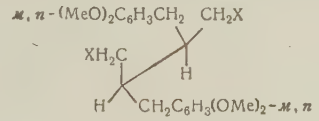
(Va)



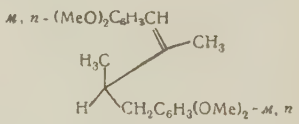
(Vб)



Имеющиеся в литературе и сделанные нами заключения об относительной конфигурации природных соединений группы 2,6-дифенил-3,7-диоксабицикло-[3,3,0]-октана позволяют перейти к обсуждению их абсолютной конфигурации. Известно, что при каталитическом гидрировании диметилового эфира пинорезинола в присутствии Pd образуется (—)-диол (VIб), который может быть превращен в диметиловый эфир (—)-дигидрогвайаретовой кислоты (VIa) ([21]). Следовательно, оба асимметрических центра последней соответствуют центрам 1 и 5 в пинорезиноле. Абсолютная же конфигурация эфира (VIa) может быть выведена на основании того факта, что он образуется (наряду с соответствующим мезо-соединением) при восстановлении эфира (—)-гвайаретовой кислоты (VII) ([22]), конфигурация единственного асимметрического атома которой была недавно установлена ([23]). Знание относительной конфигурации всех центров пинорезинола позволяет, таким образом, отобразить его абсолютную конфигурацию формулой (IIIa) и описать пинорезинол в современных символах ([24]) как (1*R*, 2*S*, 5*R*, 6*S*)-2,6-диарил-3,7-диоксабицикло-[3,3,0]-октан. Такой же конфигурацией (IIIa) обладает и (+)-сезамин, а (—)-сезамин и эудесмин (оптический антипод диметилового эфира пинорезинола) должны обладать антиподной (1*S*, 2*R*, 5*S*, 6*R*)-конфигурацией (IIIб).



(VIa): X = H
(VIб): X = OH



(VII)

(+)-Азаринин отличается от (+)-сезамина конфигурацией лишь одного центра C_2, поэтому его абсолютная конфигурация, а также конфигурация филлирина могут быть описаны как (1*R*, 2*R*, 5*R*, 6*S*) и изображены формулой (IIa). В соответствии с этим (—)-азаринин и симплокозин должны обладать (1*S*, 2*S*, 5*S*, 6*R*)-конфигурацией (IIб). Поскольку конфигурация атомов C_1 и C_5 у лириодендрина должна быть та же, что и у пинорезинола, ему можно приписать (1*R*, 2*R*, 5*R*, 6*R*)-конфигурацию, изображенную формулой (IVa). Наконец, для гмелинола мы считаем возможным предложить (1*S*, 2*S*, 5*R*, 6*R*)-конфигурацию (Va). Это предположение основано на том, что гмелинол, изогмелинол и ряд их производных имеют правое вращение ([18], [20]). Поскольку описанные выше лигнаны и их производные, обладающие строением (IIa) и (IIIa), также вращают вправо, это может служить указанием, что центры 1 и 5 гмелинола имеют сходную конфигурацию, откуда ему и может быть приписана формула (Va). Правда, это предположение плохо согласуется с данными о смещении оптического вращения для некоторых производных гмелинола и изогмелинола ([18]).

Проведенный нами анализ экспериментальных данных позволяет считать доказанной абсолютную конфигурацию пинорезинола, (+)- и (—)-сезаминов, (+)- и (—)-азарининов, эудесмина и симплокозигенола. Абсолютная конфигурация лириодендрина может быть принята с большой степенью достоверности. Поскольку в случае гмелинола относительная конфигурация строго не доказана, предлагаемая нами абсолютная конфигурация является в известной степени предположительной. Наконец, абсолютные конфигурации филлирина и симплокозина можно описать только в общем виде — соответственно формулами (IIa) и (IIб), так как эти лигнаны имеют неравноценные арильные радикалы, положение которых не установлено. Впрочем, в случае симплокозина дело несколько упрощается в связи с тем, что арильные остатки в его аглюконе равноценны и, следовательно, абсолютная конфигурация последнего является доказанной.

Институт химии природных соединений
Академии наук СССР

Поступило
24 XII 1959

[1] W. M. Hearon, W. S. MacGregor, Chem. Revs., **55**, 957 (1955); H. Erdtman, в кн. K. Paech, M. V. Tracey, Moderne Methoden der Pflanzenanalyse **3**, Berlin, 1955, p. 428; B. Carnmalm, Acta Chem. Scand., **10**, 134 (1956); B. Carnmalm, H. Erdtman, Chem. and Ind., **1955**, 570. [2] B. Carnmalm, H. Erdtman, Z. Pelchowicz, Acta Chem. Scand., **9**, 1111 (1955). [3] E. E. Dickey J. Org. Chem., **23**, 179 (1958). [4] W. D. Cohen, Rec. trav. chim., **57**, 653 (1938) H. Erdtman, J. Gripenberg, Acta Chem. Scand., **1**, 71 (1947); M. Beroza J. Am. Chem. Soc., **77**, 3332 (1955). [5] E. Haslam, R. D. Haworth, J. Chem Soc., **1955**, 827. [6] H. Erdtman, Z. Pelchowicz, Chem. and Ind., **1955**, 567 [7] Н. Б. Галстухова, М. Н. Щукина, ЖОХ, **27**, 1857 (1957); Н. Б. Галстухова, Диссертация, М., 1957. [8] H. Erdtman, Svensk. Kem. Tidskr., **48** 236 (1936). [9] J. Gripenberg, Acta Chem. Scand., **2**, 82 (1948). [10] J. Gripenberg, Suomen Kemistilehti, **19 B**, 138 (1946); M. Rolla, A. M. Marinangeli Boll. sci. facolta chim. ind. Bologna, **7**, 48 (1949). [11] T. Kaku, N. Kutani, J. Takahashi, Keijo J. Med., **7**, 644 (1936) (Chem. Abstr., **31**, 7058); H. Dieterle K. Schwengler, Arch. Pharm., **277**, 33 (1939); F. v. Bruchhausen, H. Gerhard, Ber., **72**, 830 (1939); S. H. Bertram, J. P. K. van der Steur, H. J Waterman, Biochem. Zs., **197**, 1 (1928); Huang-Minlon, Ber., **70**, 951 (1937) M. Beroza, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5082 (1956); T. Kaku, N. Kutani, J. Takahashi, J. Pharm. Soc. Japan, **56**, 80 (1936) (Chem. Zbl., **1936**, II, 2925). [12] K. Nishida, J. Japan. Forestry Soc., **33**, 336 (1951) (Chem. Abstr., **49**, 11097). [13] T. Kaku H. Ri, J. Pharm. Soc. Japan, **57**, 289 (1937) (Chem. Zbl., **1938**, I, 3217). [14] T. Kaku H. Ri, J. Pharm. Soc. Japan, **57**, 1015 (1937). (Chem. Abstr., **32**, 3365); T. Kaku, H. Ri Keijo J. Med., **9**, 5 (1938) (Chem. Abstr., **33**, 547). [15] H. Erdtman, Svensk. Kem Tidskr., **50**, 161 (1938). [16] S. Kunimine, S. Wada, J. Pharm. Soc. Japan, **58** 572 (1938) (Chem. Abstr., **32**, 7432). [17] K. Nishida, T. Kondo, K. Funaoka J. Japan. Forestry Soc., **33**, 407 (1951) (Chem. Abstr., **49**, 11097). [18] G. Aulin-Erdtman, H. Erdtman, Svensk. Papperstidn., **47**, 22 (1944). [19] A. J. Birch, F. Lions, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, **71**, 391 (1938). [20] R. H. Harradence, F. Lions, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, **74**, 117 (1940). [21] R. D. Haworth, D. Woodcock, J. Chem. Soc., **1939**, 1054; A. W. Schrecker, J. L. Hartwell, J. Am Chem. Soc., **77**, 432 (1955). [22] G. Schroeter, L. Lichtenstadt, D. Irineu Ber., **51**, 1587 (1918). [23] A. W. Schrecker, J. L. Hartwell, J. Am. Chem. Soc. **79**, 3827 (1957). [24] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, Experientia, **12** № 3, 81 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ХИМИЯ

И. И. КОРНИЛОВ и Т. Т. НАРТОВА

ДИАГРАММА РАВНОВЕСИЯ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Ti — Al — Sn

(Представлено академиком И. И. Черняевым 7 XII 1959)

Алюминий и олово являются важнейшими легирующими элементами в титановых сплавах. На основе α-твердых растворов тройной системы Ti — Al — Sn разработаны некоторые составы сплавов, отличающихся высокой термической стабильностью ([1]). Однако в известной нам литературе данных по диаграмме равновесия тройной системы Ti — Al — Sn нет.

Целью настоящей работы было изучение равновесия сплавов тройной системы Ti — Al — Sn в области, ограниченной частичной тройной системой Ti — Ti_3Sn — TiAl. Рассмотрение составляющих данную тройную систему двойных систем: Ti — Al и Ti — Sn показывает, что в этих системах наблюдается образование ограниченных твердых растворов на основе α-титана по перитектоидной реакции между β-фазой титана и γ-фазой (на основе соединения TiAl) при 1240° в системе Ti — Al и между β-фазой титана и δ-фазой (на основе соединения Ti_3Sn) при 890° в системе Ti — Sn соответственно.

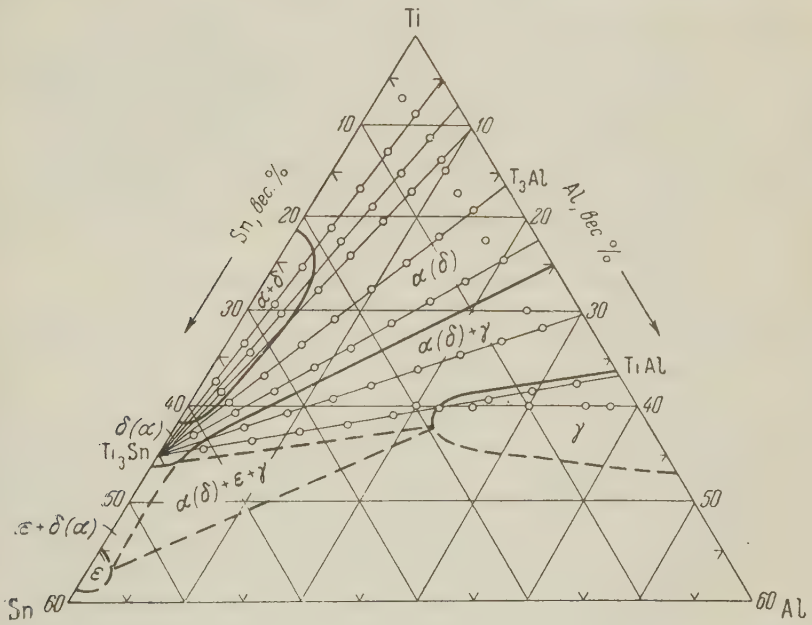


Рис. 1. Фазовая диаграмма титан — алюминий — олово при 600°

В последнее время в печати появился ряд работ по изучению диаграммы состояния системы Ti — Al ([2–5]), в которых приводятся данные о возможном существовании новых соединений (Ti_3Al, Ti_2Al) в области α-твердого раствора, протяженность которого, согласно работе ([6]), считалась первона-

чально до концентрации≈25% Al. В соответствии с имеющимися литературными данными ([3,4]) можно предположить, что в системе Ti — Al существует упорядоченная фаза Ti_3Al, вероятно, с большой областью гомогенности (12—25% Al) с таким же распределением атомов, как в упорядоченной фазе Ti_3Sn в системе Ti—Sn ([5]). В настоящей работе применялись микроструктурный и рентгеновский методы исследования, а также изучение твердости сплавов. Для приготовления сплавов путем плавки в дуговой печи с нерасходуемым электродом применялись йодидный и магниетермический титан марки ТГ-00, алюминий со степенью чистоты 99,99% и олово со степенью чистоты 99,9%. Так как равновесие в системе Ti — Al — Sn в недеформированных образцах достигается очень медленно, все сплавы (за исключением сплавов лучевых разрезов Ti_3Sn — TiAl и через 30% Al) подвергались ковке. При этом преследовалась цель ускорения процесса достижения равновесного состояния сплавов.

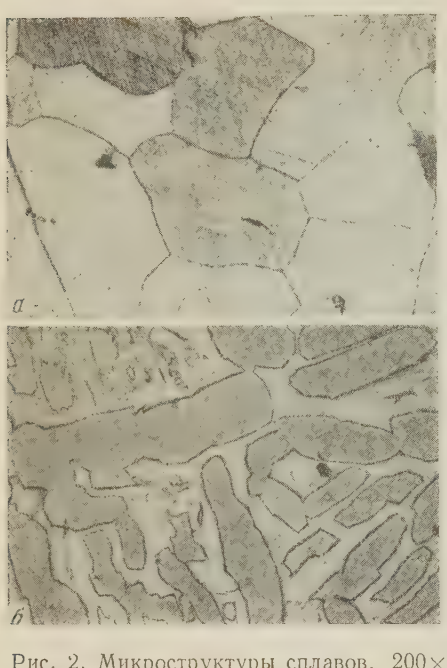


Рис. 2. Микроструктуры сплавов, 200×: *а* — 18% Sn; 10% Al—α(δ)-фаза; *б*—27% Sn; 2,5% Al — (α + δ)-фазы

Сплавы подвергались следующей ступенчатой термической обработке в вакууме: гомогенизация 1200° в течение 100 час. и отжиг по режиму при 1100°—50 час., 1000°—200 час., 800°—300 час., 600°—500 час. с последующим охлаждением с печью. Сплавы разреза Ti_3Sn — TiAl отжигались более длительное время по режиму при 1000°— 500 час., 800°— 1000 час., 600°—1200 час. с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Большинство изученных сплавов в литом состоянии показывает пластинчатую или игольчатую структуру α-фазы. На основании данных микроструктурного и рентгеновского исследований была построена фазовая диаграмма изученной части системы Ti — Al — Sn при 600° (рис. 1).

В результате этих исследований в системе Ti — Al — Sn было установлено наличие следующих фаз:

1) твердого раствора алюминия и олова в α-титане (α);

2) твердого раствора на основе химического соединения TiAl (γ);

3) непрерывных твердых растворов соединений Ti_3Al — Ti_3Sn, совпадающих по структуре с α-или δ-фазами;

4) твердого раствора на основе химического соединения Ti_3Sn (δ).

Изученная часть фазовой диаграммы Ti — Al — Sn, соответствующая изотермическому разрезу при 600° для отожженных сплавов, представлена на рис. 1. Как видно из рис. 1, основную часть ее занимает однофазная область тройного α(δ)-твердого раствора на основе титана и квазибинарного разреза Ti_3Al — Ti_3Sn. Обращает на себя внимание тот факт, что в отожженном состоянии все сплавы разрезов: Ti_3Al—Ti_3Sn и через 22% Al имеют однофазную полиэдрическую структуру твердого раствора (рис. 2 *а*), что подтверждает существование непрерывных твердых растворов между этими двумя соединениями. Рентгенограммы отожженных сплавов этих разрезов идентичны для всех изученных сплавов и не показывают каких-либо других линий кроме линий, характерных для α- или δ-фаз. Образование непрерывных твердых растворов в отожженном состоянии между δ-фазой (на основе Ti_3Sn) и гомогенной α-фазой системы Ti — Al вероятнее всего, можно объяснить возможным наличием в этой системе уп

ыдоченной фазы Ti_3Al, изоморфной Ti_3Sn. В химическом поведении этих единений алюминия и олова с титаном имеется много общего. Соединения $_3Al$ и Ti_3Sn обладают изоморфной кристаллической структурой и, по-идимому, одинаковым типом химической связи, следовательно, соблю-аются все необходимые условия для образования непрерывных твердых астворов между соединениями Ti_3Al и Ti_3Sn.

Рассмотрение диаграммы равновесия Ti — Al — Sn при 600° показы-ает, что $\alpha(\delta)$-твердые растворы охватывают широкую область концентра-ионного треугольника (см. рис. 1).

Сплавы, имеющие двухфазную структуру: $\alpha + \delta$ (рис. 2 *б*), ввиду воз-ожного образования непрерывных твердых растворов между α-титаном Ti_3Sn([8]), были подвергнуты дополнительному отжигу при 800° в течение 000 час. Такой режим термообработки привел к некоторому изме-ению в микроструктуре указанных сплавов. Таким образом, для данных словий достижения равновесного состояния (режим отжига указан выше) арактерно наличие на диаграмме равновесия двухфазной области $+\delta$, прилегающей к стороне Ti — Sn (рис. 1).

По данным микроструктурного и рентгеновского фазового исследова-ий были также установлены границы распространения γ-области (на снове соединения TiAl) в тройной системе Ti — Al — Sn. Как видно из иаграммы, наблюдается значительная протяженность области γ-твердого аствора (≈до 18% Sn). Остальную часть изученной диаграммы равнове-ия занимает двухфазная область: $\alpha + \gamma$.

В изученной части диаграммы равновесия при 600° микроструктурным рентгеновским методами нами не обнаружено трехфазной области.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступло
22 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. L. Finlay, R. J. Jaffe et al., J. Metals. sec. 1, 6, № 1, 25 (1954). [2] K. agel, E. Schulz, U. Zwicker, Zs. Metallkunde, **47**, № 8, 529 (1956). [3] D. Clark, . C. Terry, Bull. Inst. Metals, **3**, 116 (1956). [4] K. Anderko, K. Sagel, J. Zwicker, Zs. Metallkunde, 48, 57 (1957). [5] E. Ence, H. Margolin, Metals, **9**, № 4, sect. 2, 484 (1957). [6] E. S. Bumps, H. D. Kessler, M. Hansen, rans. AIME, **194**, 609 (1952). [7] P. Pietrokowsky, Trans. Am. Inst. min. (metal) Engrs, **194**, 211 (1952). [8] M. K. McQuillan, J. Inst. Met., **84**, 307 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ХИМИ

В. И. КУЗНЕЦОВ и П. Д. ТИТОВ

СОЭКСТРАГИРОВАНИЕ ВОЛЬФРАМА И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 2 X 1959)

В то время как явления соосаждения и сокристаллизации хорошо иссле дованы, соэкстрагирование элементов изучено слабо. Известны только еди ничные факты, могущие быть отнесенными к этому явлению.

Вследствие отсутствия твердых фаз, при экстракции отсутствуют яв ления адсорбции, которые лежат в основе многих случаев соосаждения сокристаллизации. При экстракции только на поверхности раздела фа могут происходить процессы, сходные с адсорбцией, однако и эти процесс протекают весьма слабо.

Соэкстрагирование происходит по иным механизмам; на первом мест среди них находится, вероятно, образование смешанных соединени

Иногда соэкстрагирование связан с переходом элемента в соединени в виде которого он экстрагируетс лучше, чем в виде исходного проду та. Известен факт соэкстрагирован пятивалентного ванадия с вольфр мом и фосфором вследствие образова ния хорошо экстрагирующейся см шанной фосфорновольфрамованади вой гетерополикислоты ([1]). Легкос образования этой последней позвол ла использовать ее для целей колор метрического определения малых к личеств ванадия ([2]).

Таблица 1

Влияние разбавления на экстрагирование вольфрама и молибдена анилином (pH водой фазы после экстракции 4,3—4,5)

Концентрация элементов, γ/мл	Коэффициенты распределения	
	W^{VI}	Mo^{VI}
10 000	4900	420
1 000	800	42
100	140	5,4
10	30	1,5
1	9	—

В ряде других, описанных в л тературе случаев соэкстрагировани когда существенно возрастает извлечение элементов в неводный раствор тель, образование новых хорошо экстрагирующихся соединений менее оч видно. В виде примеров можно указать на случаи возрастания экстрагиру мости рутения бензольным раствором масляной кислоты после добавлени меди ([3]), или метилизопропилкетоном после введения солей свинца ([4 Описаны также и другие случаи соэкстрагирования, механизм которы неясен ([5–7]).

Яркий пример соэкстрагирования по механизму образования смешанны соединений авторы наблюдали при исследовании экстрагирования вольфр ма и молибдена из солянокислой среды анилином. В этом случае вольфра и молибден экстрагируются по так называемому ониевому механизму ([8]) виде поливольфраматов или полимолибдатов анилиния, анионы которы образуются при подкислении растворимых вольфраматов и молибдато При достаточно высоком разбавлении вольфраматов и молибдатов посл подкисления их растворов требуемые полианионы не возникают, и поэтом экстрагирование как вольфрама, так и молибдена из разбавленных раств ров протекает слабее, чем из более концентрированных. После подкислени водного раствора вольфрамата или молибдата натрия соляной кислотой д кислотности 1,5 *N* и встряхивания с равным объемом анилина вольфра и молибден переходят в слой анилина с коэффициентами распределени которые с падением концентрации элементов быстро уменьшаются (табл. 1

о если к разбавленному раствору щелочного вольфрамата добавить не ишком малые количества молибдата или ванадата и затем всю смесь под-слить соляной кислотой до той же кислотности (1,5 N), то коэффициенты спределения вольфрама существенно возрастают. Результаты опытов, оведенных с вольфрамом, меченным W^{185} или W^{187}, приведены в табл. 2 *.

Очевидно, вольфраматы обра-ют с молибдатами или ванадата-и смешанные полианионы, в виде лей которых вольфрам и экс-агируется. Склонность этих эле-нтов образовывать смешанные единения можно видеть на при-ре существования хорошо из-стных смешанных гетерополикис-т (9).

Таблица 2

Влияние присутствия молибдена и ванадия на коэффициенты распределения вольфрама (указаны средние значения из 2 определений)

Концентрация W^{VI}, γ/мл	Коэффициенты распределения W				
	без добавок	с Mo^{VI}		с V^{V}	
		500 γ/мл	250 γ/мл	500 γ/мл	250 γ/мл
1,0	9,0	4450	38	4670	29
0,1	5,0	1600	—	1700	—
0,01	2,5	250	—	295	—
0,001	1,3	18	—	40	—

Соэкстрагирования такого рода зможны не только для воль-рама, но и для других элементов, лонных образовывать полиядер-ые окси-оксо-ионы, иногда назы-емые в литературе «полимерами». ак, с вольфрамом, а также с ванадием может соэкстрагироваться ниобий. ри экстрагировании анилином коэффициенты распределения ниобия при алых концентрациях последнего невелики и они также уменьшаются с еньшением его концентрации. Но эти коэффициенты резко возрастают, ли в щелочной раствор ниобата ввести соэкстрагирующий элемент и тем всю смесь подкислить. В табл. 3 приведены результаты соответствующих опытов. К щелочному раствору ниобата калия, меченного Nb^{95}, квалификации «без носителя», добавлялся щелочной раствор вольфрамата или ванадата натрия, смесь тщательно перемешивалась, подкислялась соляной кислотой до кислотности 1,5 N и далее экстрагировалась равным объемом анилина.

Таблица 3

экстрагирование ниобия с вольфрамом и ванадием при 20°

онцентрация Nb, γ/мл	Коэффициенты распределения Nb		
	без добавок	при добавлении до 500 γ/мл	
		W	V^{V}
1,0	5,2	330	37
	5,0	240	35
0,01	0,45	280	25
	0,67	250	—
	0,87	—	—

Случаи соэкстрагирования, подобные рассмотренным, могут представлять интерес: 1) для целей концентрирования соответствующих элементов из разбавленных растворов при аналитических определениях, так как экстрагирование может быть достаточ- избирательным; 2) для исследования способности элементов к образо-нию смешанных полиядерных окси-оксо-ионов и иных смешанных недо-аточно изученных частиц.

Подчеркнем, что для проведения экспериментов, подобных описанным, лесообразно применение веществ, образующих, подобно анилину, катио-ы со средним, не слишком большим ионным весом. Если применять амины ли другие катионообразующие соединения со слишком большим молеку-рным весом, например такие, как метилвиолет, то вследствие их способ-ости экстрагировать «мономерные» вольфрамат-ионы случаи соэкстра-рования, подобные рассмотренным, наблюдаются менее отчетливо.

Неспособность анилина экстрагировать вольфрам в виде нормального ольфрамата анилиния доказывается отсутствием извлечения вольфрама ри экстрагировании неподкисленных растворов вольфрамата натрия. Со-

* Опыты с концентрацией вольфрама 1,0 γ/мл и выше проведены с W^{185}, опыты с меньшими концентрациями проведены с W^{187}.

ображения о том, что отсутствие экстракции из неподкисленных растворо может быть обусловлено недостаточной концентрацией катионов анилини при этих условиях, отвергаются результатами опытов с бензиламином.

Бензиламин $C_6H_5CH_2NH_2$ (мол. вес 107) по величине молекулярного ве са не сильно отличается от анилина $C_6H_5NH_2$ (мол. вес 93), но он являетс более сильным основанием, чем анилин. Константы диссоциации для ани лина и бензиламина при 25° соответственно равны $4{,}0 \cdot 10^{-10}$ и $2{,}4 \cdot 10^{-5}$; бензил амин смешивается с водой. Легко подсчитать, что, например в 50% раствор бензиламина в среде с pH 9,5 концентрация катионов бензиламиния буде порядка 3,5 мол/л по сравнению с концентрацией вольфрама, равно $3 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Тем не менее из неподкисленных растворов вольфрамата на трия с pH 9,5 (после экстракции) н бензиламин, содержащий 10% дибен зиламина, ни его смесь с анилино (1 : 1) вольфрама не экстрагирует. Пр концентрации вольфрама 1 мг/мл коэффициенты распределения воль фрама в обоих случаях меньше 0,0

Таблица 4

Экстракция W и Mo ароматическими аминами из 0,05 *N* растворов вольфрамата и молибдата натрия, подкисленных до кислотности 0,5 *N* по HCl

Амины	Коэффициенты распределения	
	W	Mo
Анилин	1500	90
м-Толуидин	1050	130
п-Ксилидин	1000	300
м-Ксилидин	875	240
α-Нафтиламин	625	225

Экстрагирование и соэкстрагирова ние вольфрама и молибдена можн наблюдать не только с анилином. Бен зиламин и его смесь с дибензиламино для этой цели не подходит, так ка фаза аминов в равновесии со средой pH 4,2—4,5 существовать не може Амины же с более слабыми основным свойствами — такие, как *м*-толуиди ($K^{25} = 5{,}5 \cdot 10^{-10}$), *п*-ксилидин ($K^{25} = 9{,}6 \cdot 10^{-10}$), *м*-ксилидин ($K^{25} = 6{,}3 \cdot 10^{-10}$), расплавленный α-нафтил амин (т. пл. 50°, $K = 9{,}9 \cdot 10^{-11}$) и им подобные, — экстрагируют вольфра или молибден так же, как и анилин (табл. 4).

Рассмотренные случаи соэкстрагирования вольфрама и ниобия, предста вляющие практический интерес, поскольку они указывают на возможност увеличения экстрагируемости этих элементов из разбавленных растворо могут быть, конечно, распространены и на ряд других элементов. Образо вывать полиядерные окси-оксо-ионы способны многие элементы, и при со ответствующей постановке эксперимента для многих элементов можно на блюдать соэкстрагирование. Все такие случаи соэкстрагирования прот кают по механизму образования смешанных соединений.

В литературе имеются указания на случаи относительно небольшо возрастания экстрагируемости некоторых элементов при введении в и растворы больших количеств других хорошо извлекаемых элементов. Та отмечается, что, например, Cs, Ca, Sr, La из их растворов, не содержащи нитрата уранила, экстрагируются метилбутилкетоном слабее, чем из ра творов, содержащих много хорошо экстрагирующегося нитрата уранила ([5]

Трудно сказать, следует ли наблюдаемое в этих случаях увеличен экстрагируемости этих элементов рассматривать как результат истинно соэкстрагирования, или же оно вызвано какими-то другими причинами.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
21 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Г. Щербаков, Р. М. Вейцман, Зав. лаб., **20**, 663 (1954). [2] А. П. В ноградов, ДАН, **10**, 249 (1931). [3] P. W. West, T. G. Lyons, J. K. Car ton, Anal. chim. acta, 6, 403 (1952). [4] P. W. West, J. K. Karlton, ibid., 406 (1952). [5] В. М. Вдовенко, Л. Н. Лазарев, Хим. наука и пром., **4**, 2 (1959). [6] R. W. Dadson, G. J. Forney, E. H. Switf, J. Am. Chem. So 58, 2573 (1936). [7] Taichi Sato, J. Inorg. and Nucl. Chem., **9**, 188 (1959). [8] В. Кузнецов, Усп. хим., **23**, 654 (1954). [9] А. М. Кокорин, Докт. диссертаци Кишинев, 1955.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ХИМИЯ

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. А. ЩЕГОЛЕВА

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКИЛМЕРКАПТОДИБОРАНОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 22 XII 1959)

В письме к редактору [1] мы сообщили о реакции между дибораном и меркаптанами. Нами изучено взаимодействие диборана и *н*-пропилмеркаптана или *н*-бутилмеркаптана в эфирном растворе при комнатной температуре при различном соотношении реагентов.

При применении избытка меркаптана основным продуктом реакции является тетраалкилмеркаптодиборан

$$B_2H_6 + 4RSH \rightarrow (RS)_2BHBH(SR)_2 + 4H_2,$$

$$R = н\text{-}C_3H_7, \quad н\text{-}C_4H_9.$$

Эти соединения отличаются значительной устойчивостью. Они не изменяются при длительном хранении и могут быть перегнаны в вакууме. Интересно отметить, что тетраалкилмеркаптодибораны перегоняются в виде чрезвычайно вязких жидкостей, которые через несколько часов вновь становятся подвижными. Определение молекулярного веса криоскопическим методом дает значение приблизительно в 1,5 раза меньшее величины молекулярного веса димерной формы диалкилмеркаптоборана. Очевидно, в бензольном растворе полученные алкилмеркаптопроизводные диборана претерпевают частичную диссоциацию. При проведении реакции между дибораном и *н*-бутилмеркаптаном, взятыми в соотношении 1 : 2, тетра-*н*-бутилмеркаптодиборана получается значительно меньше, а в качестве главного продукта образуется ди-*н*-бутилмеркаптодиборан, $C_4H_9SBH_2BH_2$-C_4H_9. Это соединение неустойчиво и даже при стоянии при комнатной температуре симметризуется в диборан и тетра-*н*-бутилмеркаптодиборан. Для идентификации ди-*н*-бутилмеркаптодиборана нами была использована его способность реагировать с олефинами при комнатной температуре с образованием *н*-бутиловых эфиров диалкилтиоборных кислот

$$[(C_4H_9S)BH_2]_2 + 4CH_2{=}CHR \rightarrow 2C_4H_9SB(CH_2CH_2R)_2.$$

При пропускании пропилена в реакционную массу, полученную при взаимодействии диборана и *н*-бутилмеркаптана (соотношение реагентов 1 : 2), были получены три-*н*-пропилбор (8%), образующийся из не вошедшего в реакцию диборана, *н*-бутиловый эфир ди-*н*-пропилтиоборной кислоты (40%) и тетра-*н*-бутилмеркаптодиборан (24%), который в данных условиях с пропиленом не реагирует. Если же пропускать пропилен в реакционную массу, простоявшую в течение ночи, то получается больше три-*н*-пропилбора (18%) и тетра-*н*-бутилмеркаптодиборана (37%), тогда как бутилового эфира ди-*н*-пропилтиоборной кислоты образуется очень мало (5%).

Ди-*н*-бутилмеркаптодиборан может быть получен действием диборана на тетра-*н*-бутилмеркаптодиборан, однако выход его очень незначителен,

так как между исходными реагентами и продуктом реакции устанавливается равновесие, выражаемое нижеследующим уравнением:

$$(C_4H_9S)_2BHBH(SC_4H_9)_2 + B_2H_6 \rightleftarrows 2C_4H_9SBH_2BH_2SC_4H_9.$$

Следует указать, что Берг и Вагнер при взаимодействии диборана и метилмеркаптана в газовой фазе получили полимер состава $(CH_3SBH_2)_x$ [2]. Тетраалкилмеркаптодибораны обладают очень интересными химическими свойствами. Атомы водорода в этих соединениях значительно менее реакционноспособны, чем в диборане. Об этом говорит прежде всего тот факт, что в условиях синтеза этих соединений при наличии большого избытка меркаптана не образуется триалкилтиоборат. Реакция тетраалкилмеркаптодиборана с меркаптаном начинается только при 50—60° и достаточно энергично протекает при температуре кипения меркаптана. В результате получается триалкилтиоборат:

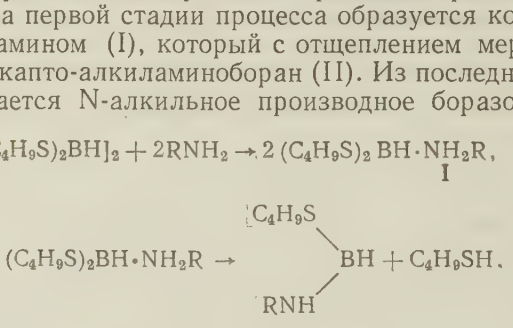
$$[(RS)_2BH]_2 + 2RSH \rightarrow 2(RS)_3B + 2H_2, \quad R = н\text{-}C_3H_7,\ н\text{-}C_4H_9.$$

При обработке тетра-*н*-бутилмеркаптодиборана водой или спиртом при комнатной температуре выделения водорода не происходит. При действии в тех же условиях первичных аминов (этиламина, *н*-бутиламина) на тетра-*н*-бутилмеркаптодиборан были получены N-триалкилборазолы.

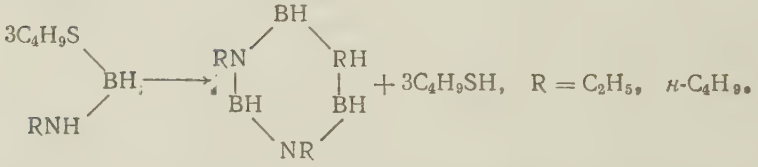
По-видимому, на первой стадии процесса образуется комплекс диалкилмеркаптоборана с амином (I), который с отщеплением меркаптана превращается в алкилмеркапто-алкиламиноборан (II). Из последнего с выделением меркаптана получается N-алкильное производное боразола

$$[(C_4H_9S)_2BH]_2 + 2RNH_2 \rightarrow 2(C_4H_9S)_2BH \cdot NH_2R,$$

I



II



Большая прочность связи B — H в тетраалкилмеркаптодиборанах проявляется и в реакциях с олефинами. Присоединение тетра-*н*-бутилмеркаптодиборана к олефиновым углеводородам нам удалось осуществить нагреванием реагентов при 70° в присутствии пиридина.

Экспериментальная часть

Все операции с борорганическими соединениями проводились в атмосфере азота. Диборан с выходом 80—85% синтезировался из эфирата фтористого бора и литийалюминийгидрида [3].

1. Тетра-*н*-бутилмеркаптодиборан. Раствор 40,5 (0,45 моля) *н*-бутилмеркаптана в 50 мл. абс. эфира помещали в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, вводом для газа и обратным холодильником. Диборан (0,055 моля) пропускали при комнатной температуре в течение 2 час., при этом реакционная смесь разогрелась и становилась вязкой. На следующий день в вакууме водоструйного насоса удаляли эфир, а остаток перегоняли. Получено 15,7 г тетра-*н*-бутилмеркаптодиборана с т. кип. 98—103° при 2 мм. Выход 75%. После дополнительно

перегонки вещество имело т. кип. 89—90° при 1 мм, d_4^{20} 0,9561; n_D^{20} 1,5170.

	Найдено %:	C 50,58; 50,45;	H 10,30; 10,38;	B 5,81, 5,54
$C_{16}H_{38}B_2S_4$.	Вычислено %:	C 50,52;	H 10,07;	B 5,68

Мол. вес. 256, 258*; вычислено 380.

При перегонке тетра-*н*-бутилмеркаптодиборана в охлажденной до —70° ловушке сконденсировалось 2,1 г жидкости (содержание бора 9,29%), которая представляет собой, вероятно, смесь гидридов бора с меньшей степенью замещения.

2. Тетра-*н*-пропилмеркаптодиборан. Аналогично из 34,3 г (0,45 моля) *н*-пропилмеркаптана и 0,055 моля диборана получено 10,0 г (56%) тетра-*н*-пропилмеркаптодиборана, т. кип. 93—95° при 4 мм, d_4^{20} 0,9809; n_D^{20} 1,5265.

	Найдено %:	C 44,37; 44,67;	H 9,52; 9,54;	B 6,24; 6,50
$C_{12}H_{30}B_2S_4$.	Вычислено %:	C 44,45;	H 9,33;	B 6,67

Мол. вес. найдено 239, 237; вычислено 324.

3. Взаимодействие диборана и *н*-бутилмеркаптана при соотношении реагентов 1:2. Опыт проводился аналогично получению тетра-*н*-бутилмеркаптодиборана. 0,07 моля диборана пропускали в течение 4 час. в раствор 12,6 г (0,14 моля) *н*-бутилмеркаптана в 75 мл абс. эфира. После вытеснения не вошедшего в реакцию газообразного диборана азотом в реакционную смесь пропускали медленный ток пропилена в течение 2 час. Взаимодействие с пропиленом сопровождалось разогреванием. В вакууме водоструйного насоса отгоняли эфир, а остаток подвергали фракционированной перегонке. Получены следующие фракции: 1) 48—50° при 11 мм — 1,5 г; 2) 64—70° при 2 мм — 10,4 г; 3) 98—105° при 2 мм — 6,4 г. При перегонке последней фракции в охлажденной до —70° ловушке собрано 0,6 г вещества (содержание B 10,11%).

Первая фракция представляет собой три-*н*-пропилбор, выход 7,9%, считая на взятый в реакцию диборан, n_D^{20} 1,4100 (лит. т. кип. 62°/20 мм, $n_D^{22,6}$ 1,4135 ([4])). Вторая фракция — *н*-бутиловый эфир ди-*н*-пропилтиоборной кислоты, выход 0,056 моля (40%), n_D^{20} 1,4563 (лит. т. кип. 98°/11 мм, n_D^{20} 1,4598 ([5])). Третья фракция — тетра-*н*-бутилмеркаптодиборан, выход 0,017 моля (24%), n_D^{20} 1,5150.

4. Взаимодействие диборана и тетра-*н*-бутилмеркаптодиборана. Раствор 10,1 г (0,053 моля) тетра-*н*-бутилмеркаптодиборана в 30 мл эфира помещали в двугорлую колбу с вводом для газа и обратным холодильником и насыщали его в течение 2 час. дибораном. На следующий день в раствор в течение 2 час. пропускали пропилен до прекращения разогревания реакционной смеси. В вакууме водоструйного насоса удаляли растворитель, а остаток фракционировали. Получено 2,8 г (0,020 моля) три-*н*-пропилбора, т. кип. 48—53°/13 мл, n_D^{20} 1,4195; 2,4 г (0,013 моля) *н*-бутилового эфира ди-*н*-пропилтиоборной кислоты, т. кип. 65—70°/2 мм, n_D^{20} 1,4570; 5,7 г (0,030 моля) тетра-*н*-бутилмеркаптодиборана, т. кип. 105—110°/3 мм, n_D^{20} 1,5140.

При перегонке последней фракции в охлажденной до —70° ловушке сконденсировалось 1,6 г вещества, содержащего 10,89% бора.

5. Три-*н*-бутилтиоборат. Смесь 7,4 г (0,020 моля) тетра-*н*-бутилмеркаптодиборана и 4,2 г (0,046 моля) *н*-бутилмеркаптана, помещенную в двугорлую колбу с термометром и обратным холодильником, конец которого соединен с газометром, нагревали в течение 4 час. Выделение газа начинается при 60°, к концу реакции температуру смеси повышали до 150°. В опыте получено 870 мл водорода.

* Молекулярный вес определялся криоскопически в бензоле.

Жидкие продукты реакции перегоняли в вакууме. Получено 7,9 г (70%) три-*н*-бутилтиобората, т. кип. 150—152° при 1 мм; d_4^{20} 0,9684; n_D^{20} 1,5205.

Найдено %:	C 51,89; 52,05;	H 10,03; 9,78;	B 3,88; 3,87
$C_{12}H_{27}BS_3$. Вычислено %:	C 51,77;	H 9,79;	B 3,89

6. Три-*н*-пропилтиоборат. Аналогично из 5,3 г (0,016 моля) тетра-*н*-пропилмеркаптодиборана и 5,0 г (0,066 моля) *н*-пропилмеркаптана получено 6,1 г (78%) три-*н*-пропилтиобората, т. кип. 135—135,5°/4 мм; d_4^{20} 0,9952; n_D^{20} 1,5312.

Найдено %:	C 46,01; 45,76;	H 8,90; 8,76;	B 4,62; 4,66
$C_9H_{21}BS_3$. Вычислено %:	C 45,75;	H 8,96;	B 4,58

7. N-триэтилборазол. К 16,5 г (0,043 моля) тетра-*н*-бутилмеркаптодиборана, помещенного в двугорлую колбу с капельной воронкой и обратным холодильником, прибавлено 4,8 г (0,107 моля) этиламина. При этом наблюдалось разогревание реакционной смеси. После 1 часа выдерживания при комнатной температуре в вакууме водоструйного насоса отгоняли меркаптан, нагревая смесь сначала при 30—40°, а к концу до 90—100°. Выделяющийся меркаптан (18 мл) конденсировался в охлажденном до —70° приемнике. Остаток дважды перегоняли в вакууме. Получено 3,7 г N-триэтилборазола, т. кип. 66—68° при 20 мм, n_D^{20} 1,4373 (лит. n_D^{20} 1,4344 ([6])). Выход равен 77% от теории.

8. N-три-*н*-бутилборазол. Аналогично предыдущему проводили реакцию между 11,6 г (0,03 моля) тетра-*н*-бутилмеркаптодиборана и 4,4 г (0,06 моля) *н*-бутиламина. Из остатка после удаления меркаптана выделено 3,3 г (66%) N-три-*н*-бутилборазола, т. кип. 78—80° при 0,25 мм; d_4^{20} 0,8426; n_D^{20} 1,4515.

Найдено %:	C 57,41; 57,51;	H 12,26; 12,22;	B 13,52; 13,45
$C_{12}H_{30}N_3B_3$. Вычислено %:	C 57,91;	H 12,15;	B 13,04

Кроме него получено 1,0 г кристаллического вещества, которое более подробно не исследовалось.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1868. [2] A. Burg, R. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3307 (1954). [3] J. Schapiro, H. Weiss et al., J. Am. Chem. Soc., **74**, 901 (1952). [4] E. Krause, R. Nitsch, Ber., **54**, 2784 (1921). [5] Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН, **126**, 575 (1959). [6] W. Hough, G. Schaeffer et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 864 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

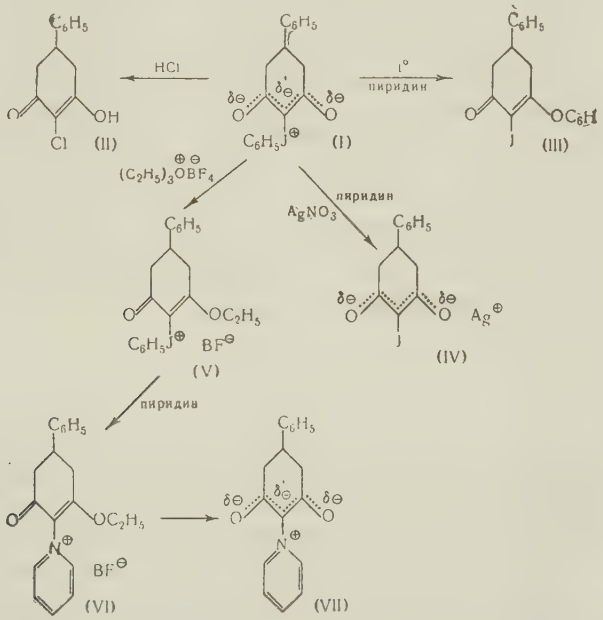
ХИМИЯ

О. Я. НЕЙЛАНД и академик АН ЛатвССР Г. Я. ВАНАГ

ЙОДОНИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 5-ФЕНИЛЦИКЛОГЕКСАНДИОНА-1,3 И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

При исследовании реакций β-дикетонов с фенилйодозосоединениями оказалось, что 5-фенилциклогександион-1,3 реагирует аналогично димедону [1]), образуя новое соединение — энолятбетаинфенил-(5-фенилциклогександион-1,3-ил-2)-йодония (I). В дальнейшем соединение для удобства названо фенилйодоном. Это сообщение посвящено изучению свойств и структурных особенностей фенилйодона, его продуктов алкилирования и расщепления.

Фенилйодон представляет собой белое вещество, в хлороформе и бензоле растворяющееся с интенсивно желтой окраской. Вещество не характеризуется большой устойчивостью и под действием разных реагентов подвергается расщеплению. Фенилйодон особенно чувствителен к воздействию солнечных лучей. Расщепление может осуществиться, как это типично для несимметричных йодониевых соединений, с разрывом связей йод — углерод в двух направлениях. Так, в присутствии соляной кислоты фенилйодон гладко расщепляется на йодбензол и 2-хлор-5-фенилциклогександион-1,3 (II), а в пиридиновом растворе под влиянием температуры продуктами расщепления оказываются как йодбензол, так и фениловый эфир 2-йод-5-фенилциклогександиона-1,3 (III). В присутствии нитрата серебра и пиридина расщепление происходит только по связи йод — фенил, и образуется серебряная соль 2-йод-5-фенилциклогександиона-1,3 (IV).



С сильными ацилирующими и алкилирующими агентами (бензоилхлорид, борфторид триэтилоксония) фенилйодон не расщепляется, а образует

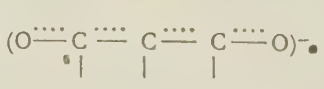
ацил- или алкилпроизводные. При взаимодействии с борфторидом триэти оксония фенилйодон образует борфторид фенил-(О-этил-5-фенилциклоге сандион-1,3-ил-2)-йодония (V), белое малостабильное вещество. В прису ствии пиридина эта йодониевая соль легко расщепляется на йодбензол борфторид N-(О-этил-5-фенилциклогександион-1,3-ил-2)-пиридиния (VI Последнее соединение легко омыляется и образует соответствующий эн лятбетаин пиридиния (VII).

Следовательно, наблюдается интересная направленность разрыва свя йод — углерод в исследованных йодониевых производных в зависимост от структурных оссбенностей и реагента, что уже отмечено у аналогичны производных димедона (2). Так как предполагается, что в йодониевых с единениях разрываётся связь с меньшей электронной плотностью (3), то фенилйодоне в некислых средах, естественно, связь йод — фенил характ ризуется меньшей электронной плотностью, чем связь йод — β-дикето ный остаток. Это отчетливо видно из реакции расщепления фенилйодон в присутствии пиридина и нитрата серебра. В данных условиях фенилйо дон, несомненно, существует в энолятанионной форме, из чего следует, чт на атоме углерода активной метиленовой группы в энолятанионной форм электронная плотность повышена по сравнению с неионизированной фо мой. Например, в присутствии соляной кислоты фенилйодон существуе в неионизированной форме, и расщепление осуществляется по связи йод — β-дикетонный остаток. То же самое относится к расщеплению алкилпроду тов фенилйодона. Следовательно, энолятанионная система характеризуетс большой подвижностью электронного заряда.

Любопытные выводы получаются из спектров поглощения фенилйодон (I) и энолятбетаина пиридиния (VII). Нормальная энолятанионная систем 5-фенилциклогександиона-1,3 (например, в натриевой соли) характеризуе ся в инфракрасной части очень интенсивным поглощением в области 1510— 1530 $см^{-1}$. В у.-ф. спектрах наблюдается характерный для энолятаниона циклогександионов-1,3 максимум около 282 мμ. Атом йода вызывает зна чительное уменьшение частоты энолятанионной системы, так как серебря ная соль 2-йод-5-фенилциклогександиона-1,3 (IV) сильно поглощает в об ласти 1470—1490 $см^{-1}$.

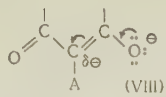
Но фенилйодон (I) в растворе хлороформа интенсивно поглощает пр 1564 $см^{-1}$, а энолятбетаин пиридиния (VII) — при 1546 $см^{-1}$. Максимум поглощения в у.-ф. части в растворах метанола обнаруживаются при 261 м для фенилйодона и при 252 мμ для энолятбетаина пиридиния (VII). Тако явление наблюдается также у аналогичных производных димедона (4).

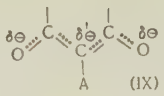
Такие большие сдвиги характеристических максимумов энолятанионно системы энолятбетаинов по сравнению с нормальной системой можно тольк объяснить изменением электронной структуры и кратности связей. Есте ственно полагать, что под влиянием положительно заряженного замести теля увеличивается электронная плотность на атоме углерода активно метиленовой группы и тем самым изменяется характер связей углерод — углерод и углерод — кислород в системе



Для отображения правильной структуры энолятанионов до сих пор н существует удовлетворительного способа. Выравненность заряда на обои кислородных атомах хорошо отображается, как это обычно принято, об значением пунктиром нецелочисленных связей (например, IV) (5). Тольк необходимо в симметричных системах иметь в виду равноценность обои карбонильных групп. Но дело в том, что под влиянием различных структур ных факторов, как это показано на наших примерах, электронная плотност на атомах кислорода и углерода может изменяться, причем доли зарядо локализованных на отдельных атомах, пока еще трудно оценимы. Тем са

им появляется естественная трудность правильного отображения струк-
ры энолятбетаинов. Применявшийся до сих пор способ (VIII) недоста-
нно точен.


(VIII)


(IX)

Наиболее правильным был бы способ (IX), примененный в наших по-
едних статьях, с учетом того, что доли зарядов δ и δ' пока трудно оце-
имы, а $2\delta + \delta' = 1$.

Рижский политехнический институт

Поступило
15 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Э. Гудриниеце, О. Нейланд, Г. Ванаг, ЖОХ, 27, 2737 (1957). [2] О. Я. Нейланд, Г. Я. Ванаг, ДАН, 130, № 1 (1960). [3] О. А. Реутов, А. А. Птицына, Н. Б. Стяжкина, ДАН, 122, 1032 (1958). [4] О. Я. Нейланд, Г. Я. Ванаг, ДАН, 129, № 2 (1959). [5] Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Л., 1959, стр. 487.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ХИМИ

Член-корреспондент АН СССР Г. А. РАЗУВАЕВ, Е. Н. ЗИЛЬБЕРМАН
и С. В. СВЕТОЗАРСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСАЦИКЛИЧЕСКОГО ПРОДУКТА АВТОКОНДЕНСАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНОНА

Недавно нами было показано (1), что в результате автоконденсаци циклогексанона под влиянием твердой гидроокиси натрия при комнатно температуре образуется трициклический диоксикетон $C_{18}H_{30}O_3$. Конде сация циклогексанона в кислой среде в обычных условиях мало изучен Известно, что при стоянии в течение 24 час. смеси равных весовых част циклогексанона и 60% водной серной кислоты образуется 2-циклогекси иден-циклогексанон (2). Представляло интерес выяснить поведение цикл гексанона в обычных условиях в присутствии более концентрированно серной кислоты.

В данной работе найдено, что при взаимодействии циклогексанона с м танольной серной кислотой (табл. 1) образуется твердый продукт эмпир ческой формулы $C_{36}H_{52}O_2$ (I). С целью получения данных о реакции обр зования и строении I изучалась возможность его синтеза также в друг условиях. Оказалось, что в присутствии метанола, *н*-бутанола или воды

Таблица 1

Опыты по автоконденсации циклогексанона и 2-циклогексилиден-циклогексанона (продолжительность синтезов 8—12 суток, температура 20—25°)

№ опыта	Кетон	Колич., г	Растворитель	Колич., г	Серная кислота, г	Выход, г		Найдено *, %		Мо ве
						додекагидротрифенилен	$C_{36}H_{52}O$	C	H	
1	Циклогексанон	240	Метанол	390	460	2,4	80	83,52	10,05	52
2	То же	240	*н*-Бутанол	400	460	12,0	40	83,47	10,13	51
3	То же	240	Вода	150	460	1,0	25	—	—	52
4 **	То же	240	Метанол	790	240	14,5	2,5	—	—	49
5 ***	То же	240	Вода	100	160	—	10	83,34	9,86	49
6	2-Циклогексилиден-циклогексанон	350	Метанол	550	650	5,0	120	83,57	10,23	50

* $C_{36}H_{52}O_2$. Вычислено в %; C 83,65; H 10,15. Мол. вес. 516,8.
** Реакционная смесь кипятилась в течение 15 час. (3).
*** Продолжительность синтеза 20 суток.

концентрированной серной кислоты (опыты 1, 2 и 3) получается один тот же продукт конденсации циклогексанона состава $C_{36}H_{52}O_2$. Отсюда сл дует, что растворитель не участвует в образовании получаемого соединен и что последнее является продуктом автоконденсации циклогексанона. Сл дует отметить, что в условиях автоконденсации циклогексанона в додека дро-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-трифенилен (3) нам также удалось выдели с незначительным выходом (около 1%) указанный выше продукт соста $C_{36}H_{52}O_2$ (опыт 4). Далее выяснилось, что бициклический продукт ав конденсации циклогексанона 2-циклогексилиден-циклогексанон (2) в пр

ствии метанольной серной кислоты превращается в то же соединение $H_{52}O_2$ (опыт 6). В условиях синтеза 2-циклогексилиден-циклогексанона, и увеличить продолжительность опыта (опыт 5), наряду с целевым продуктом образуется также соединение I, при фракционировании оказавшееся родным. Вместе с тем трициклические продукты автоконденсации циклогексанона —2- [2- (Δ'-циклогексенил)-циклогексилиден]-циклогексанон ([1]) 2,6-дициклогексенил-циклогексанон ([4]) — не образуют I при взаодействии с метанольной серной кислотой. Поэтому можно предполоть, что автоконденсация циклогексанона в соединении $C_{36}H_{52}O_2$ идет рез стадию образования 2-циклогексилиден-циклогексанона

$$2C_6H_{10}O \rightarrow C_{12}H_{18}O + H_2O, \quad (1)$$

$$3C_{12}H_{18}O \rightarrow C_{36}H_{52}O_2 + H_2O. \quad (2)$$

I

В опытах 1, 2, 3 и 6 в качестве побочного продукта автоконденсации клогексанона получается додекагидротрифенилен. Обращает на себя имание образование последнего при автоконденсации 2-циклогексилин-циклогексанона (опыт 6). Это явле- е можно объяснить протеканием ре- ции обратимой альдольной конденса- и ([4–6]).

I не гидролизуется при нагревании температуры кипения при атмосферм давлении с разбавленными водными створами кислот и щелочей, при кичении с концентрированной азотной слотой окисляется до адипиновой слоты, при нагревании до 250° от соинения I отщепляется молекула воды бразуется соединение $C_{36}H_{50}O$. Прокт $C_{36}H_{52}O_2$ не присоединяет водорода и каталитическом гидрировании в ычных условиях в присутствии окиси атины ([7]), в то время как при гидрировании 2-циклогексилиден-циклогексанона в тех же самых условиях с количественным выходом образуется насыщенный бициклический кетон ([8]). единение I не дает обычных производных карбонильных соединений.

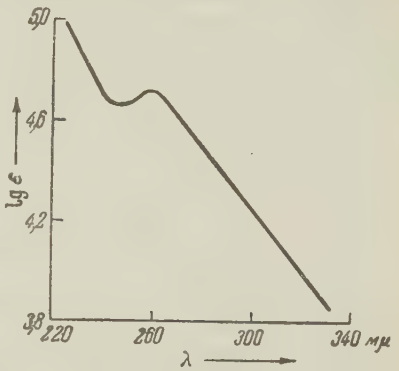


Рис. 1. У.-ф. спектр поглощения I в этиловом спирте

Соединение $C_{36}H_{52}O_2$ не может содержать третичных спиртовых групп, скольку последние легко отщепляются под влиянием серной кислоты как идратирующего агента. В у.-ф. спектре соединения $C_{36}H_{52}O_2$ (рис. 1) ксимальное поглощение находится при $\lambda_{макс} = 258$ мμ и $\varepsilon_{макс} = 50300$. кой максимум абсорбции характерен для α,β,β-тризамещенных α,β-насыщенных карбонильных соединений и близок к максимуму поглощения для 2-циклогексилиден-циклогексанона ($\lambda_{макс} = 254$ мμ) ([9]). Увеченный по сравнению с 2-циклогексилиден-циклогексаноном молярный ффициент поглощения можно, по-видимому, объяснить тем, что I содержит две карбонильные группы, каждая из которых сопряжена с этиленовой связью, причем обе системы между собой изолированы, так как в ртивном случае максимум абсорбции лежал бы в области более длинных н (не менее 300 мμ) ([10]). Таким образом, исходя из реакций (1) и (2), ментарного состава и у.-ф. спектра соединения $C_{36}H_{52}O_2$, оно представет собой гексациклический дикетон, содержащий три двойные связи. е из двойных связей сопряжены с карбонильными группами, а одна — лирована.

Экспериментальная часть

Получение дикетона $C_{36}H_{52}O_2$ (I). Смесь 390 г метанола, г концентрированной серной кислоты и 240 г циклогексанона (опыт 1) авлялась стоять в течение 8 суток и время от времени перемешивалась.

Реакционная масса разбавлялась в 6 л воды, водный слой удалялся, а татоk растворялся в 300 мл эфира. Выделившийся при этом белый оса отфильтровывался и промывался эфиром (2 раза по 50 мл). После суш получено 2,4 г додекагидротрифенилена, т. пл. 232° (из бензола) без деп сии с заведомо идентичным додекагидротрифениленом [1]. Фильтрат м ленно при перемешивании выливался в 2 л метонола. Образовавша при этом густая масса промывалась 100 мл метанола, растворялась в 20 эфира и вновь высаждалась в 2 л метанола. После третьей такой опера (150 мл эфира и 2 л метанола) выделившийся твердый продукт отфильт вывался и промывался метанолом (2 раза по 100 мл). После сушки на в духе получено 80 г вещества I в виде желтоватого порошка с нерез температурой плавления (т. пл.80—120° с разложением), которое хоро растворимо в эфире, бензоле и пиридине, плохо растворимо в метан и нерастворимо в воде.

Аналогичным образом выделялось вещество I в опытах 4, 5 и 6. Вы ление I в опытах 2 и 3 отличалось только тем, что реакционная масса пер начально выливалась в метанол. Результаты всех опытов и аналитичес данные сведены в табл. 1.

Фракционирование I. 20 г вещества I с мол. вес. 520 раст рялись в 1500 мл ацетона. После фильтрования к желтому раствору м ленно при перемешивании приливалось 150 мл воды, выделившийся оса отфильтровывался и промывался 50 мл метанола. После сушки на возд получено 6,5 г вещества I в виде слегка желтоватого порошка с мол. вес.5 К фильтрату приливалось еще 250 мл воды. После фильтрования, п мывки и сушки осадка получено 5,5 г I в виде желтого твердого проду с мол. вес. 505. В данной работе молекулярные веса определялись криос пически в бензоле.

Нагревание I. 14 г вещества I нагревались в течение 2 час. 250°. После охлаждения прозрачный плав темно-красного цвета изме чался, растворялся в 100 мл эфира, эфирный раствор фильтровался и м ленно при перемешивании высаждался в 500 мл метанола. Выделивши осадок отфильтровывался и промывался 50 мл метанола. После сушки воздухе получено 8 г желтого порошка.

Мол. вес 493; для $C_{36}H_{50}O$ вычислено 498,8.

Найдено %: C 86,78; 86,25; H 10,12; 10,33
$C_{36}H_{50}O$. Вычислено %: C 86,70; H 10,10

Окисление I. К 250 мл концентрированной азотной кислоты м ленно при охлаждении добавлялись 25 г I. После кипячения этой смес обратным холодильником в течение 24 час. реакционная масса разбавлял 250 мл воды, выделившийся осадок отфильтровывался, промывался во и сушился на воздухе. Получено 1 г твердого продукта в виде желтого рошка, который ближе не исследовался. При упаривании на водяной б получено 30 г продукта. 10 г этого остатка размешивались с 25 мл эф и почти белый осадок отфильтровывался. Получено 4 г адипиновой кисло т. пл. 152° (из воды) без депрессии с известным препаратом.

Поступило
25 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. В. Светозарский, Е. Н. Зильберман, Г. А. Разуваев, ЖОХ, 29, 1454 (1959). [2] H. Gault, L. Daltroff, J. Eck-Tridon, Bull. Soc. chim., 12, 952 (1945); Chem. Abstr., 40, 4031 (1946). [3] C. Mannich, Ber., 40, 153 (1907). [4] J. Plesek, Chem. Listy, 50, 252 (1956). [5] Л. Х. Фрейдлина, В. З. Шарф, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 512. [6] O. B. Edgar, D. H. Johnston, J. Chem. Soc., 1958, 3925. [7] Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, H. 2, 163 (1955). [8] J. Reese, Ber., 75, 384 (1942). [9] Ц. Н. Рогинская, С. В. Светозарский и др., ЖОХ, 28, 2229 (1958). [10] E. A. Braude, F. Nachod, Determination of Organic Structures by Physical Methods, N. Y., 1955, p. 1

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

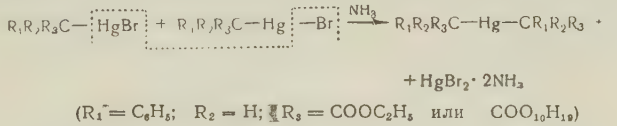
ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР О. А. РЕУТОВ и И. П. БЕЛЕЦКАЯ

О МЕХАНИЗМЕ БИМОЛЕКУЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА

Механизм электрофильного замещения у насыщенного атома углерода е еще остается недостаточно выясненным. Одна из причин этого заключ-ется в трудности одновременного изучения стереохимической и кинети-ской сторон реакций электрофильного замещения.

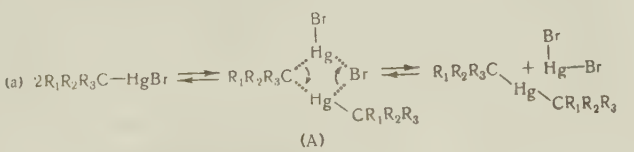
В 1953 г. одним из нас с А. Н. Несмеяновым и С. С. Поддубной (1) была учена стереохимия, а в 1957 г. нами с Р. Е. Мардалейшвили — кинетика реакции симметризации эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты д действием аммиака в хлороформе на холоду. Таким образом впервые ли изучены одновременно стереохимия и кинетика реакции электрофиль-го замещения у насыщенного атома углерода:



$$R_1R_2R_3C-HgBr + R_1R_2R_3C-Hg-Br \xrightarrow{NH_3} R_1R_2R_3C-Hg-CR_1R_2R_3 + HgBr_2\cdot 2NH_3$$

$(R_1 = C_6H_5;\ R_2 = H;\ R_3 = COOC_2H_5$ или $COO_{10}H_{19})$

После наших работ по одновременному изучению стереохимии и кине-ки реакций электрофильного замещения на примере симметризации эфи-в α-броммеркурфенилуксусных кислот (1, 2) появилась только одна ра-та Ингольда (3) (1959 г.) по одновременному изучению стереохимии и ки-тики реакции рассимметризации ди-втор.-бутилртути под действием $HgBr_2$. Основываясь на кинетических (обратимость реакции, второй порядок $R_1R_2R_3CHgBr$ и второй порядок по аммиаку) и стереохимических хранение конфигурации) данных, механизм рассматриваемой реакции жно представить следующей схемой:



(а) $2R_1R_2R_3C-HgBr \rightleftharpoons R_1R_2R_3C(HgBr)(Hg-CR_1R_2R_3) \rightleftharpoons R_1R_2R_3C-Hg-CR_1R_2R_3 + HgBr_2$

(A)

(б) $HgBr_2 + 2NH_3 \rightleftarrows HgBr_2\cdot 2NH_3$

Первая стадия (а) является реакцией бимолекулярного электрофиль-го замещения (S_E2) у насыщенного атома углерода *.

а) $R_1R_2R_3CHgBr + NH_3 \rightleftarrows R_1R_2R_3CHgBr\cdot NH_3$,

б) $2R_1R_2R_3CHgBr\cdot NH_3 \rightleftarrows (R_1R_2R_3C)_2Hg + HgBr_2\cdot(NH_3)_2$

* Альтернативный механизм (удовлетворяющий стереохимическим и кинетическим бованиям) является менее вероятным, ибо реакция симметризации идет под влиянием ых различных реагентов, необратимо связывающих $HgBr_2$. Так, мы нашли с Л. Р. Фи-пенко (4), что эфиры α-броммеркурфенилуксусной кислоты (равно, как и другие ртут-рганические соединения с легко подвижной ртутью) легко симметризуются под дей-ием дифенилртути:

$$2R_1R_2R_3C-HgBr + (C_6H_5)_2Hg \rightarrow (R_1R_2R_3C)_2Hg + 2C_6H_5HgBr.$$

омежуточное образование комплекса $R_1R_2R_3CHgBr\cdot(C_6H_5)_2Hg$ в этой реакции мало оятно в частности потому, что это противоречит стехиометрии реакции.

Нами с У Ян-цеем ([5]) была изучена кинетика другой электрофильн реакции у насыщенного атома углерода — реакции изотопного обмена эф ров α-броммеркурфенилуксусной кислоты с бромной ртутью, меченно Hg^{203}

$$R_1R_2R_3CHgBr + Hg^*Br_2 \rightleftarrows R_1R_2R_3CHg^*Br + HgBr_2,$$

$$(R_1 = C_6H_5;\ R_2 = H;\ R_3 = COOC_2H_5 \text{ или } COOC_{10}H_{19})$$

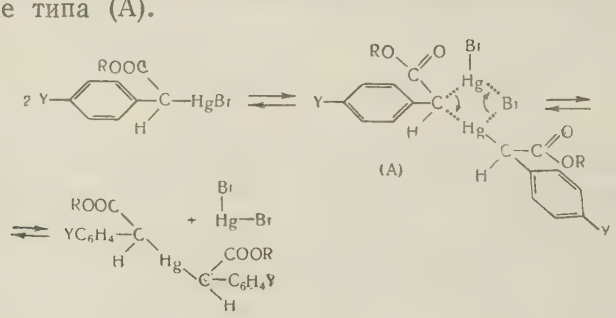
Эта реакция имеет общий второй порядок и, возможно, протекает п аналогичному двухстадийному механизму, первая стадия которого (а) тож дественна первой стадии реакции симметризации:

$$\text{(а)}\ 2R_1R_2R_3CHgBr \rightleftarrows R_1R_2R_3C - Hg - CR_1R_2R_3 + HgBr_2,$$

$$\text{(б)}\ (R_1R_2R_3C)_2Hg + Hg^*Br_2 \rightleftarrows R_1R_2R_3CHg^*Br + R_1R_2R_3CHgBr.$$

По всей вероятности, через переходное состояние (А) реакции рассмо ренных типов могут идти и в случае других ртутноорганических солей, им ющих относительно слабую связь C—Hg.

Мы изучили влияние структурных факторов на скорость бимолекуляр ного электрофильного замещения у насыщенного атома углерода, избра в качестве модельной реакции симметризацию соединений тип n-$YC_6H_3CH(HgBr)COOR$ под действием аммиака в хлороформе. Перва медленная стадия этой реакции, очевидно, также протекает через перехо ное состояние типа (А).



1. Y=H; R=CH_3, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *трет*-C_4H_9, *н*-C_9H_{19}, *l*-$C_{10}H_{19}$
2. Y=Cl, Br, H, CH_3; R=C_2H_5.

О значительном влиянии природы заместителей R на скорость симметри зации можно судить по следующим величинам констант скоростей реакции вычисленных ранее предложенным методом ([2])

R	CH_3	C_2H_5	*изо*-C_3H_7	*трет*-C_4H_9	*н*-C_9H_{19}	$C_{10}H_{19}$ (*l*-ментил)
K_2 мл/моль·сек	181,5	110	25,9	ничтожно мала	10,2	6,9

Скорость реагирования метилового эфира более чем в 25 раз превыша скорость реагирования *l*-ментилового эфира.

Естественно, что влияние природы R на скорость реакции обусловлен суммой полярных и пространственных факторов.

Природа заместителя Y также оказывает влияние на скорость симметри зации, как это видно из величин соответствующих констант скоростей реа ции соединений типа n-$YC_6H_4CH(HgBr)COOC_2H_5$

Y	Cl	Br	H	CH_3
K_2 мл/моль·сек	470	400	110	0

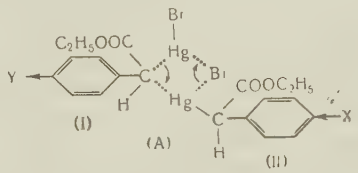
Замена атома водорода в n-положении бензольного кольца на хло ускоряет реакцию более чем в 5 раз, а замена на метильную группу при водит к тому, что реакция практически не идет. Естественно, что в случа бимолекулярного нуклеофильного замещения в аналогичных система

блюдается обратная зависимость при сравнении влияния заместителей скорость реакции *.

Так как влияние заместителей Y на скорость рассматриваемой реакции, видимому, обусловлено чисто полярными факторами, то из приведенных нных вытекает вывод, что оттягивание электронов от реакционного центра асыщенного атома углерода) облегчает бимолекулярную реакцию электрольного замещения (S_E2). Этор факт свидетельствует о том, что даже при молекулярном замещении более важную роль может играть разрыв арой связи, а не образование новой. Это обстоятельство сближает бимокулярный механизм S_E2 с мономолекулярным, диссоциационным механизмом S_E1, так как в последнем разрыв старой связи является стадией, ределяющей скорость всего процесса.

Полученные нами результаты показывают, что реакции электрофильного мещения у насыщенного атома углерода протекают значительно сложе, чем это предполагалось ранее на основании простых предельных слуев S_E1 и S_E2.

Так как в переходном состоянии (A) разрывается не только старая связь -Hg, но и старая связь Hg—Br, то можно было бы ожидать, что реакция имметризации будет протекать быстрее в том случае, когда друг с другом дут реагировать неодинаковые молекулы ртутноорганических солей, держащие отличные заместители в *n*-положении бензольного кольца. ли, например, Y-электроноакцепторный, а X-электронодонорный заститель, то переходное состояние (A)



дет достигаться легче, чем в случае реагирования одинаковых молекул. первой из реагирующих молекул облегчен разрыв старой связи C—Hg, второй — разрыв связи Hg—Br.

Сосимметризация такого типа была проведена для следующих пар соинений: X = H, Y = Cl; X = H; Y=Br; Y=H, X = CH_3. Для каждого слуя рассчитывалась начальная скорость реакции. При этом выяснился едующий результат: для первых двух случаев суммарная скорость процесса оказалась больше суммы начальных скоростей для отдельных компонтов, взятых в тех же концентрациях, на величину, превышающую дельные скорости наиболее быстро реагирующих компонентов. В случае = CH_3 результат оказался особенно интересным. Если симметризация лько *n*-метил замещенного эфира практически не идет, то в смеси с незащенным эфиром она, хотя и не до конца, но проходит на определенную убину. Суммарная скорость процесса оказывается больше, чем для немещенного эфира в такой же концентрации.

Одним из интересных и важных вопросов является влияние на скорость оцесса добавок различных соединений, не участвующих в реакции. Такое ияние добавок полярных молекул на скорость нуклеофильных реакций ло изучено Ингольдом ([10-14]) и Свеном ([15,16]), которые сделали из своих зультатов диаметрально противоположные выводы о природе этого ления.

Мы изучили влияние добавок в S_E2-реакциях. Было найдено, что довки полярных агентов в реакционную смесь значительно ускоряют симтризацию эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты. В табл. 1 приены значения констант реакции второго порядка, вычисленных по пеодам полуобразования вещества при исходной концентрации эфира

* Например, в случае реакций замещенных хлористых бензилов с аминами ([6]), азии ([7]) или в замещении Финкельштейна ([8, 9]).

α-броммеркурфенилуксусной кислоты $6{,}8 \cdot 10^{-5}$ м/мл, аммиака $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ м/м
и различных концентрациях добавок.

Далее было показано, что сам растворитель (в нашем случае — хлор
форм), будучи полярной молекулой, оказывает ускоряющее действие
реакцию. Для этого реакция была проведена в инертном растворителе
бензоле с добавками различных количеств хлороформа.

Аналогичный результат был получен при изучении скорости изотопно
обмена $C_6H_5CH(HgBr)COOC_2H_5$ с $Hg^{203}Br_2$. Так, если в бензоле проце
обмена ничтожно мал, то п
переходе к растворителю, с
ладающему заметной полярность
например к70% водному диоксан
скорость возрастает почти в 9 ра

Таблица 1

Добавленное вещество	С 10^3, мол/мл*	$\tau_{1/2}$, сек.	K_2, мл/моль·сек
Нитрометан	0	136	108
	0,469	75	197
	0,937	57	258
Нитробензол	0	170	86,7
	0,902	128	114,8
Метиловый спирт	0	136	108
	0,309	110	133
	0,618	93	158,5

* В среднем это $^1/_{25}$ часть от количества растворителя.

На скорость реакции изотопн
го обмена эфиров α-броммерку
фенилуксусной кислоты с $Hg^{203}B$
ускоряющее влияние оказыва
добавки как кислот, так и основ
ний. Например, нами был обнар
жен чрезвычайно сильный эффе
добавок пиридина на скорос
изотопного обмена *l*-ментилово
эфира α-броммеркурфенилуксусно
кислоты в ацетоне (концентраци
реагентов 0,03 м/мл) при 50
Если в отсутствие добавок обм
за 6 час. проходит только на 1%
то добавка 5 весовых частей пиридина (от количества ацетона) приводи
к 35% обмена через 3 часа, а 10 весовых частей—к 92% через 4,5 час

До сих пор остается открытым вопрос о том, входят ли полярные доба
ки в переходное состояние (т. е. имеется ли определенный кинетическ
порядок по добавкам), или же их роль сводится к изменению полярнос
реакционной среды, что в свою очередь оказывает влияние на скорость реа
ции. Этот вопрос подлежит дальнейшему изучению.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, С. С. Поддубная, ДАН; 8
479 (1953); Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 850. [2] О. А. Реутов, И. П. Белецка
Р. Е. Мардалейшвили, ДАН, **116**, 617 (1957); ЖФХ, **33**, № 1, 153 (1959); ЖФ
33, № 9, 1962 (1959); O. A. Reutow, Angew. Chem., № 21, 688 (1957). [3] H. B. Cha
man, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1959**, 2530. [4] О. А. Р
утов, И. П. Белецкая, Л. Р. Филиппенко, Научн. докл. высш. школы, хи
и хим. технол., № 4, 754 (1958). [5] О. А. Реутов, И. П. Белецкая, У Я
цей, Сборн. Кинетика и катализ, Изд. АН СССР, 1960. [6] T. Mukaiyama, H. T
naka, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, № 8, 914 (1956). [7] T. Mukaiyama, H. Tan
ka, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, № 8, 908 (1956). [8] M. Simonetta, G. Favi
Rend. Ist. lombardo sci.e lettere ce sci.mat.e natur, **87**, № 2, 279 (1954). [9] J. Charlto
E. Hughes, C. Ingold, J. Chem. Soc., **1956**, 855. [10] E. Hughes, C. Ingold
al., J. Chem. Soc., **1957**, 1220. [11] E. Hughes, C. Ingold et al., J. Chem. So
1957, 1230. [12] E. Hughes, C. Ingold et al., J. Chem. Soc., **1957**, 1265. [13]
Hughes, C. Ingold et al., J. Chem. Soc., **1957**, 1238. [14] I. Pocker, J. Che
Soc., **1957**, 1279. [15] C. Swain, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2794 (1950). [16] C. Swa
M. Kreevoy, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1122 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ХИМИЯ

Академик Викт. И. СПИЦЫН, Л. Н. КОМИССАРОВА, З. А. ВЛАДИМИРОВА, Ю. П. СИМАНОВ и Н. Н. ТЮТЮЕВА

НИОБАТ И ТАНТАЛАТ ЦИРКОНИЯ

Литературные сведения о ниобатах циркония ограничиваются описанием соединения $ZrO_2 \cdot 5Nb_2O_5$, которое было получено взаимодействием раствора хлорида циркония и ниобата калия ([1]), а также сплавлением смеси ZrO_2 и Nb_2O_5 с NaF ([2]). Индивидуальность этого продукта не была подтверждена какими-либо физико-химическими методами. Измерение удельного веса его дало величину 5,14 при 17—18°. Танталаты циркония в литературе не описаны.

Настоящая работа посвящена изучению условий образования ниобата и танталата циркония. Были приготовлены смеси гидроокисей циркония и ниобия с различными молекулярными соотношениями $ZrO_2 : Nb_2O_5$ (2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2). Исходные гидроокиси предварительно просушивались при 100°, тщательно растирались и перемешивались. Полученные смеси прокалились при 1300° в силитовой печи в течение длительного времени (40—50 час.). Наряду со смесями, в тех же условиях были прокалены отдельные гидроокиси. Со всех полученных продуктов были сняты рентгенограммы в одинаковых условиях (на железном аноде в камере РКД-57). Промер рентгенограмм производился на компараторе, дающем точность отсчета 0,05 мм. Интенсивность линий оценивалась визуально по пятибальной системе. Результаты промера рентгенограмм прокаленных окислов хорошо согласовывались с литературными данными ([3–5]). На рентгенограмме смеси ZrO_2 и Nb_2O_5 с отношением окислов 2 : 1 не было замечено линий, характерных для ZrO_2 и Nb_2O_5 (рис. 1), что указывает на образование новой фазы. На рентгенограмме других смесей (1 : 1) и (1 : 2), помимо линий соединения с отношением окислов 2 : 1, наблюдались характерные линии Nb_2O_5. Никаких новых линий, отвечающих соединениям с другим отношением окислов, не было замечено.

Аналогично ниобату циркония в тех же условиях был синтезирован танталат циркония спеканием смеси гидроокисей циркония и тантала с молекулярным соотношением ZrO_2 и Ta_2O_5 2 : 1. На рентгенограмме этой смеси после спекания не было обнаружено характерных линий ZrO_2, но некоторые линии можно приписать свободной Ta_2O_5. Однако отсутствие трех сильных линий Ta_2O_5, хорошо индицируемых в ромбической решетке с осями $a = 6{,}175 \pm 0{,}125$ кХ, $b = 3{,}649 \pm 0{,}003$ кХ, $c = 3{,}891 \pm 0{,}005$ кХ (ср. с литературными данными ([5])), позволяет заключить, что это совпадение является чисто случайным. Таким образом, и в этом случае продукт спекания окислов представляет собою новую фазу. Следует отметить, что взаимодействие ZrO_2 с Nb_2O_5 протекает значительно легче, чем с Ta_2O_5. Образование ниобата циркония наблюдается уже при нагревании смеси до 1000° в течение 6 час., в то время как танталат циркония образуется только после длительного выдерживания смеси (40 час.) при 1300°.

Ввиду ничтожной летучести исходных окислов при температуре их взаимодействия соотношение $ZrO_2 : Nb_2O_5$ и $ZrO_2 : Ta_2O_5$ в полученных соединениях не должно отличаться от первоначальной величины и, очевидно, соответствует формулам $2ZrO_2 \cdot R_2O_5$ или $(ZrO)_2R_2O_7$. Полученные соеди-

нения анализировались на содержание циркония следующим образом
Навеска ниобата циркония растворялась при нагревании в концентрирова
ной H_2SO_4, затем после разбавления осаждался фосфат циркония. Ниоби
удерживался в растворе добавлением перекиси водорода. Осадок пир
фосфата циркония прокаливался при 900° и взвешивался. При анализ
танталата циркония вещество разлагалось 2—3-кратным упариванием

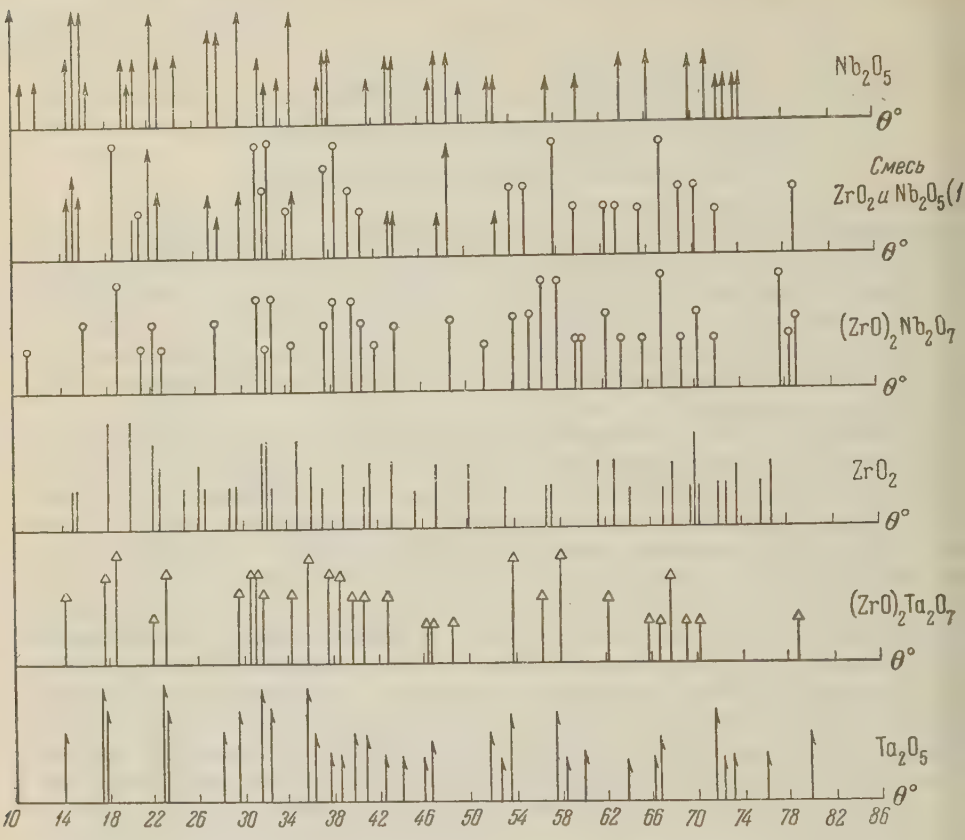


Рис. 1. Схема рентгенограмм

с конц. HSO_4. Осадок обрабатывался 5% раствором NaOH при кипячен
для переведения сульфатов в гидроокиси. Гидроокись циркония раств
рялась в 2*N* HCl при нагревании, причем тантал полностью оставался
осадке. Из солянокислого раствора осаждалась гидроокись цирконии
которая прокаливалась при 900° и взвешивалась.

Анализы (средние данные из 2—3 опытов) показали следующие соде
жания ZrO_2 (в процентах):

	Найдено	Вычислено Для $(ZrO)_2R_2O_7$
Ниобат циркония	49,40	48,11
Танталат циркония	36,20	35,80

Ниобат и танталат циркония представляют собой белые, мелкокрист
лические соединения. Большое количество линий (около 60) на рентге
граммах соединений свидетельствует о низкой симметрии кристаллически
решетки. Большие величины углов скольжения согласуются с небольши
значениями плотностей: 5,70 для $(ZrO)_2Nb_2O_7$ и 7,82 $(ZrO)_2Ta_2O_7$. (Оп
деление удельных весов проводилось пикнометрически при 25°.)

Для подтверждения индивидуального характера полученных соеди
ний и сопоставления их свойств были определены температуры плавлен

ледованы термическая устойчивость и отношение к некоторым химическим реагентам. Плавление ниобата и танталата цирконила производилось ысокочастотной печи для вакуумной и открытой плавки типа МВП-3. мпература измерялась оптическим пирометром марки «Опир-09». Плавле- вещества наблюдалось визуально. В результате проведенных опытов но установлено, что температуры плавления ниобата и танталата цирко- ла равны 1700 ±20° и 1730 ±20° соответственно. Оба соединения по дан- м рентгенофазового анализа плавятся без разложения и в интервале мператур 20—1400° не претерпевают никаких фазовых превращений. следнее подтверждено чением термической ойчивости соедине- с применением пиро- ра Курнакова. Тер- раммы нагревания $(ZrO)_2Nb_2O_7$ и $(ZrO)_2Ta_2O_7$ дставлены на рис. 2. Была изучена ско- ть взаимодействия бата и танталата рконила с парами CCl_4. Для сравнения в тех же условиях хлорировались соответствующие смеси ZrO_2 с Nb_2O_5 (2 : 1) и ZrO_2 с Ta_2O_5 (2 : 1). Условия проведения опытов отличались лишь скоростью подачи CCl_4 и размерами верхности взятых препаратов. Четыреххлористый углерод подавался в кционную кварцевую трубку током воздуха, который пропускался с поянной скоростью через склянку, наполненную CCl_4. Хлорирование проилось в температурном интервале 500—650° в течение 30 мин. После проения опыта остаток взвешивался и в некоторых случаях в нем определось содержание ZrO_2. Помимо этого, проводился рентгенофазовый лиз остатка. Полученные результаты, представляющие средние знания из 3—4 определений, приведены в табл. 1.

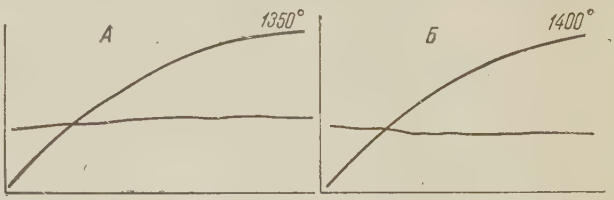


Рис. 2. Термограммы. *А* — $(ZrO)_2Nb_2O_7$ (средняя скорость нагревания 10°/мин.), *Б* — $(ZrO)_2Ta_2O_7$ (средняя скорость нагревания 8°/мин.)

Таблица 1

орирование ниобата и танталата цирконила и смеси исходных окислов (2 : 1) четыреххлористым углеродом. Навеска 0,2 г, размер зерен <100 μ, продолжительность хлорирования 30 мин.

ерии ытов	Скорость подачи CCl_4, г/см²·час	Вещество	Убыль веса, %			
			при 500°	при 550°	при 600°	при 650°
1	0,05	$(ZrO)_2Nb_2O_7$	2,3	5,4	6,6	
		Смесь ZrO_2 и Nb_2O_5 (2 : 1)	7,1	14,9	24,3	
2	0,12	$(ZrO)_2Ta_2O_7$	—		4,8	6,9
		Смесь ZrO_2 и Ta_2O_5 (2 : 1)	—		16,5	31,8
3	0,10	$(ZrO)_2Nb_2O_7$	4,9	11,7	14,4	
		$(ZrO)_2Ta_2O_7$	—	2,5	4,0	

Следует отметить, что ниобат и танталат цирконила хлорируются в 3— аза медленнее, чем соответствующие смеси окислов. Танталат цирконила ее устойчив по отношению к хлорирующему агенту: при 500° в отличие ниобата цирконила, танталат совершенно не хлорируется. По данным ического и рентгенофазового анализов основное количество ниобата и талата цирконила в процессе хлорирования не подвергается изменению. Для характеристики устойчивости ниобата и танталата цирконила по ошению к растворам различных реагентов было испытано действие

HCl(36%), H_2F_2 (25%), H_2SO_4 (94%) и NaOH (40%). Навеска вещества (0,1
обрабатывалась 50 мл реагента в течение 4 час. при 85—90°. Остаток отм
вался водой, высушивался при 100°, взвешивался и подвергался рентге
фазовому анализу. Установлено, что оба изученные соединения облада
высокой устойчивостью по отношению к испытанным реагентам (табл.

Таблица 2

Отношение ниобата и танталата цирконила к реагентам. Навеска 0,1 г, температура 85—90°, время обработки 4 часа

Реагент	Колич. растворенного вещества, г/100 мл реагента	
	$(ZrO)_2Nb_2O_7$	$(ZrO)_2Ta_2O_7$
HCl, 36%	0,0320	0,0000
H_2SO_4, 94%	0,0920	0,0000
H_2F_2, 25%	0,1008	0,0610
NaOH, 40%	0,0266	0,0082

Лучшим растворителем для н
является концентрированный раств
H_2F_2. Танталат цирконила харак
ризуется большей устойчивостью
сравнению с ниобатом. В отличие
последнего танталат цирконила пра
тически нерастворим в горячих ра
творах конц. HCl и H_2SO_4, сме
сульфата аммония с серной кислот
и не сплавляется с пиросульфат
натрия, K_2CO_3 и перекисью натри
В то время как ниобат цирконил
легко растворяется при нагреван
до 220° в конц. H_2SO_4, разложен
танталата цирконила происход
лишь в результате упаривания ве
ства с конц. H_2SO_4. При действ
указанных выше реагентов не растворившаяся часть соединений по да
ным рентгенофазового анализа не претерпевает никаких изменений. Так
образом ниобат и танталат цирконила проявляют значительную хими
скую стойкость.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Larsson, Zs. anorg. Chem., **12**, 188 (1896). [2] P. J. Holmquist, anorg. Chem., **18**, 84 (1898). [3] C. E. Curtis, L. M. Doney, Z. R. Johnso J. Am. Ceram. Soc., **37**, 458 (1954). [4] G. Brauer, Zs. anorg. Chem., **248**, 1 (194 [5] P. A. Sellers, S. Fried et al., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5935 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

адемик А. А. БАЛАНДИН, Г. В. ИСАГУЛЯНЦ, А. П. РУДЕНКО и Г. СТЕГНЕР

РАДИОХИМИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ УГЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА ДЕГИДРИРУЮЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В наших предыдущих работах ([1,2]) сообщалось об исследовании меха-змов смоло- и углеобразования при разложении этилового спирта на ка-лизаторах, выполненном на основании изучения продуктов реакций и оростей их образования. Из этих работ следует, что при разложении эти-вого спирта на дегидрирующем катализаторе имеют место несколько ханизмов углеобразования в зависимости от температурных условий. ри 200—600° наблюдается низкотемпературный механизм, представляю-ий собой поликонденсацию предварительно образующегося из спирта етальдегида; при более высоких температурах становится возможной ликонденсация исходного этилового спирта с ненасыщенными продук-ми уплотнения в углистое вещество, а также поликонденсация различ-их углеводородов, предварительно получающихся из разлагающегося ирта.

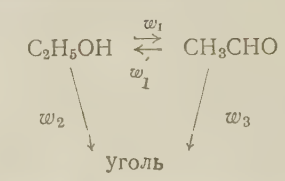
В виду сложности и многостадийности процессов углеобразования, учать которые можно было в основном по некоторым суммарным эффек-м и косвенным данным, представляло интерес выяснить роль ацетальде-да и спирта как исходного материала для углеобразования путем изме-ния скоростей отдельных стадий этого сложного процесса, что дает воз-жность использовать изотопный кинетический метод М. Б. Неймана [4]). Этот метод впервые был применен к гетерогенно-каталитическим реак-иям А. А. Баландиным, М. Б. Нейманом, О. К. Богдановой, Г. В. Исагу-нцем, А. П. Щегловой и Е. И. Поповым ([5]).

Радиохимические методы применялись ранее для выяснения ряда во-осов углеобразования при разложении разных органических веществ [-10]). Так, Мак Ман ([7]) радиохимическим методом установил, что при низ-х температурах крекинга парафиновых углеводородов уголь получается счет углерода всей исходной молекулы; А. А. Баландин с сотрудниками [9]) показали, что при дегидрогенизации бутан-бутиленовой смеси уголь разуется на 90% из дивинила и только на 1,5% непосредственно из бутана; М. Жаброва и Б. М. Каденаци ([10]) нашли, что в условиях получения винила из этилового спирта уголь образуется в основном из спирта и т. д.

В настоящей работе в одних и тех же условиях проводились две серии ытов: с чистым этиловым спиртом и со смесью этилового спирта с 3% ченного C^{14} ацетальдегида (удельная радиоактивность 11 900 имп/мг aCO_3 в 1 мин.). Опыты проводились в проточной установке по описанной нее методике ([1,2]) при 305 и 485°, времени контакта 1—9 сек. и катализа-ре медь—силикагель, приготовленном согласно ([1]). В опытах с добавлением ченого ацетальдегида измерялась удельная радиоактивность получаю-егося углистого вещества, ацетальдегида и спирта по методике ([5]). Актив-сть спирта и угля определялась в мишенях из $BaCO_3$ после сжигания об-зцов. Активность ацетальдегида определялась в мишенях из 2,4-динитро-нилгидразона с соответствующим пересчетом на эквивалентную радио-тивность $BaCO_3$. Углистое вещество сжигалось в той же установке,

в которой производились основные опыты, при 650° после удаления летучи органических веществ.

Предварительные опыты с меченным C^{14} этиленом и ацетальдегидом п казали, что скорость образования углистого вещества из ацетальдегида несколько раз больше, чем из этилена, так как процент перехода ради углерода в углистое вещество из ацетальдегида в 3 раза больше, чем случае этилена. На основании этих данных м нашли возможным применить нижеследующу схему для определения отдельных скоростей р акций при превращении этилового спирта уголь, в которой пренебрегли ролью этилена процессе углеобразования



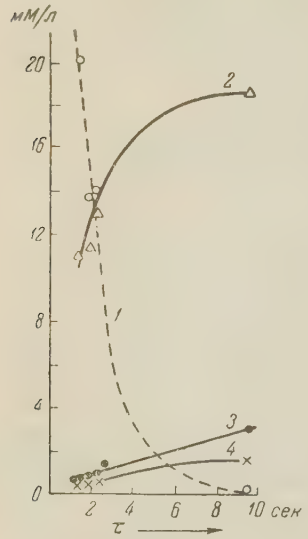


Рис. 1. Влияние времени контакта на ход разл жения этилового спирта при температуре 305°. *1* непрореагировавший спирт, *2* — водород, *3* — угл стое вещество в расчете на свободный углерод, *4* — эт лен (все концентрации указаны в миллимолях на ли газообразных продуктов)

Аналогичная схема применялась А. А. Баландиным и др. для определ ния отдельных скоростей реакций при дегидратации этилового спирта алюмосиликатах ([11]).

В результате реакций, протекающих в соответствии с приведенной схемой со скоростями w_1, w_1', w_2, w_3, спирт, ацетальдегид и уголь будут иметь удельную радиоактивность, равную α, β, γ соответственно.

Решая систему дифференциальных уравнений для отдельных скоростей реакций и соответствующих уравнений для изменений радиоактивности, как это описано ранее ([11]),

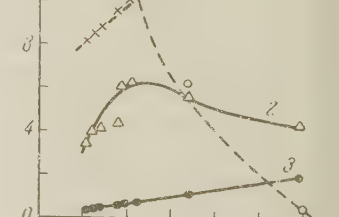


Рис. 2. Влияние времени контакта на ход разложения этилового спирта при температуре 485°. *1* — непрореагировавший спирт, *2* — водород, *3* — углистое вещество в расчете на свободный углерод, *4* — этилен (все концентрации указаны в миллимолях на литр газообразных продуктов)

получаем следующие выражения для отдельных скоростей исследуемо процесса:

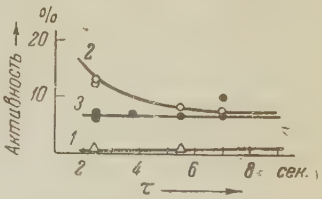
$$w_1 = \frac{d\beta}{d\tau}\,\frac{C_2}{\alpha-\beta}, \quad (1) \qquad w_1' = \frac{d\alpha}{d\tau}\,\frac{\alpha}{\beta-\alpha},$$

$$w_2 = \frac{dC_3}{d\tau} - w_3, \quad (3) \qquad w_3 = \frac{\frac{d\gamma}{dt} + \frac{dC_3}{d\tau}(\gamma-\alpha)}{\beta-\alpha}.$$

Данные по кинетике разложения этилового спирта без добавок меч ного ацетальдегида при 305 и 485° приведены на рис. 1 и 2. На этих рису ках по оси ординат отложено количество вещества в миллимолях на ли

ара исходного спирта; по оси абсцисс — условное время контакта, опре-
елявшееся как обратная величина объемной скорости пропускания пара.
ри вычислении этих величин учитывалось изменение объема (при н. т. д.),
роисходящее во время реакции (бралась средняя величина между объ-
мами на входе и выходе реактора). Из полученных данных путем графиче-

ис. 3. Влияние времени контакта на удельную радио-
ктивность продуктов разложения этилового спирта
3% меченного C^{14} ацетальдегида при температуре
5°. *1* — непрореагировавший спирт, *2* — ацетальдегид,
— углистое вещество (все удельные активности указны
в процентах к исходной)



кого дифференцирования определялись необходимые для расчетов по фор-
улам (1)—(4) величины C_2 (концентрация ацетальдегида) и $\frac{dC_3}{d\tau}$ (суммарная
корость углеобразования). Необходимые для расчетов по формулам (1)—

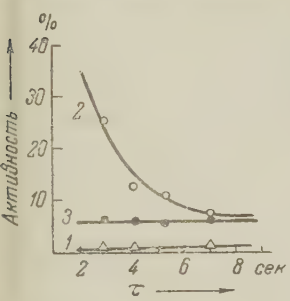


Рис. 4. Влияние времени контакта на удельную радио-
активность продуктов разложения этилового спирта с 3%
меченного C^{14} ацетальдегида при температуре 485°. *1* —
непрореагировавший спирт, *2* — ацетальдегид, *3* — угли-
стое вещество (все удельные активности указаны в про-
центах к исходной)

) величины удельной радиоактивности определялись по соответствующим
ривым (см. рис. 3 и 4), а производные находились графическим дифферен-
ированием. В табл. 1 приведены результаты расчетов по формулам (1)—

Таблица 1

Значения отдельных скоростей процесса разложения этилового спирта на дегидрирующем катализаторе при разных температурах и временах контакта, полученные радиохимическим путем

τ, сек	305°				485°			
	Скорость в мМ/сек·л				Скорость в мМ/сек·л			
	w_1	w_1'	w_2	w_3	w_1	w_1'	w_2	w_3
1	—	—	—	—	—	—	—	—
2	3,8	0,05	0,16	0,12	—	—	—	—
3	2,1	0,03	0,11	0,18	3,7	0,07	0,12	0,04
4	1,6	0,02	0,08	0,20	2,8	0,08	0,10	0,06
5	1,2	0,01	0,06	0,23	2,0	0,08	0,08	0,09
6	0,9	0,008	0,045	0,25	1,3	0,08	0,05	0,11
7	0,7	0,005	0,035	0,26	0,7	0,08	0,04	0,12
8	0,5	9,003	0,025	0,27	0,3	0,08	0,03	0,13
9	0,4	0,001	0,020	0,28	0,07	0,08	0,03	0,13

), выраженные в мМ/сек на литр газообразных продуктов. Применение
анных по кинетике разложения чистого этилового спирта для расчетов
адиохимических величин, полученных в опытах со смесью спирта с 3%
цетальдегида, было вполне допустимо, так как в нашей работе [2] показа-
о, что малые добавки ацетальдегида в смеси со спиртом не оказывают
лияния на скорость углеобразования, и влияние становится заметным лишь
ри добавках, повышающих концентрацию ацетальдегида выше ее значе-
ия, соответствующего глубине превращения при данных условиях.

Сопоставление полученных значений скоростей реакций при разны временах контакта и двух температурах дало следующие результаты. Пр 305° увеличение времени контакта в 4 раза приводит к увеличению скорост образования угля из ацетальдегида в 2 раза; одновременно наблюдаетс уменьшение скорости образования угля из спирта в 10 раз и альдегида и спирта в 10 раз. Отношение скоростей образования угля из ацетальдегид и спирта при этом увеличивается с 0,75 до 15, т. е. увеличивается в 20 раз При 485° аналогичное увеличение времени контакта в 4 раза приводит увеличению скорости образования угля из ацетальдегида в 3 раза, пр одновременном уменьшении скорости образования угля из спирта в 4 раз и альдегида из спирта в 40 раз. Отношение скоростей углеобразования и альдегида и спирта изменяется от 0,55 до 4,3, т. е. возрастает в 8 раз.

Проведенное сопоставление, вскрывающее направленность изменени скоростей отдельных реакций с увеличением времени контакта и темпера туры, показывает, что с увеличением времени контакта происходит умень шение скорости превращения спирта в уголь и спирта в ацетальдегид и уве личивается скорость превращения альдегида в уголь, т. е. возрастает дол участия альдегида в процессе углеобразования. Например, при времен контакта 9 сек. и температуре 305° 94% углистого вещества получается и ацетальдегида и только 6% из спирта. С повышением температуры, наобо рот, отмечается уменьшение доли участия ацетальдегида в процессе угле образования. Например, при 485° и времени контакта 9 сек. только 82% углистого вещества получается из ацетальдегида, а остальное из спирта

Итак, радиохимическим путем, с применением C^{14}, найдено, что пр разложении этилового спирта на катализаторе дегидрогенизации в област температур 300—500° углистое вещество получается в основном из ацет альдегида. Доля участия этилового спирта как исходного материала процессе углеобразования повышается при увеличении температуры с 6% при 305° до 18% при 485° и времени контакта 9 сек.

Полученные данные подтверждают представление об активном участи ацетальдегида в процессе низкотемпературного углеобразования из эти лового спирта, высказанное нами ранее ([1],[2]) и предложенную ранее схем процесса поликонденсации ацетальдегида в углистое вещество. В этой схе ме предварительная дегидрогенизация спирта является обязательным ус ловием осуществления низкотемпературного механизма углеобразования

Полученные данные подтверждают также правильность предположе ния о том, что одним из путей осуществления высокотемпературного угле образования при разложении этилового спирта является непосредственна поликонденсация этилового спирта с ненасыщенными продуктами уплот нения, приводящая к образованию углистого вещества. Роль этилового спирта как исходного материала углеобразования действительно повышаетс с ростом температуры.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. Стегнер, А. А. Баландин, А. П. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН **1959**, № 11, 1896. [2] Г. Стегнер, А. А. Баландин, А. П. Руденко, Изв АН СССР, ОХН, **1960**, № 1, 24. [3] М. Б. Нейман, ЖФХ, **28**, 1235 (1954). [4] М. Б Нейман, А. Ф. Луковников, Цепные реакции окисления углеводородов в газо вой фазе, Сборн., Изд. АН СССР, 1955. [5] А. А. Баландин, М. Б. Нейман О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова и Е. И. Попов, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 165. [6] R. W. Blue, C. J. Engle, Ind. and Eng. Chem., **43**, 494 (1951) [7] R. E. McMahn, Ing. and Eng. Chem., **47**, 844 (1955). [8] М. М. Сахаров, Изучени реакций каталитического крекинга углеводородов с применением радиоуглерода C^{14}, Канд диссертация, М., 1955. [9] А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова и Е. И. Попов, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 270 [10] Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, Проблемы кинетики и катализа, **9**, 187 (1957) [11] А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, № 2, 233

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. П. БЕРИНГ, академик М. М. ДУБИНИН, Е. Г. ЖУКОВСКАЯ
и В. В. СЕРПИНСКИЙ

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА КАК АДСОРБЕНТЫ 1-го СТРУКТУРНОГО ТИПА

Пористые кристаллы, получаемые при удалении воды из природных или синтетических цеолитов, уже давно привлекли внимание исследователей. Изучению адсорбционных свойств этих кристаллов посвящена обширная литература. За последние годы сильно возрос интерес к этим сорбентам в связи с их практическим применением, так как их однородная пористость молекулярных размеров дает возможность осуществлять очень четкое разделение смесей веществ, причем механизм процесса разделения позволяет с полным правом называть цеолиты молекулярными ситами. Обширные исследования Баррера и его сотрудников (см., например, [1]) выяснили многие особенности адсорбционных свойств цеолитов и позволили провести классификацию молекулярных сит, основанную на их рентгеноструктурных и сорбционных характеристиках.

Наиболее важные в практическом отношении пористые сорбенты можно расположить в порядке уменьшения размеров пор, в известной степени определяющих их сорбционные свойства. В таком ряду (крупнопористые силикагели, активные угли 2-го структурного типа, мелкопористые силикагели, активные угли 1-го структурного типа, цеолиты) крайнее место справа занимают цеолиты, как по размерам своих пор (структурных ячеек), так, особенно, и по размерам отверстий («окон»), ведущих в эти ячейки.

Несмотря на многочисленные попытки теоретического анализа явлений адсорбции, до сих пор еще не существует единой теории, которая позволила бы количественно описать адсорбционное равновесие для всех этих типов сорбентов. Больше того, даже и для какого-то определенного адсорбента ни одна из существующих теорий не дает возможности при заданных условиях предвычислить адсорбционное равновесие на основании известных характеристик адсорбента и адсорбируемого вещества. Единственным исключением является потенциальная теория адсорбции в ее современном состоянии ([2]), так как она, во всяком случае для активных углей 1-го структурного типа, позволяет решить эту задачу в широком интервале изменения переменных с точностью, достаточной для большинства практических целей.

Как известно, уравнение изотермы адсорбции, выведенное на основании потенциальной теории ([3]), может быть записано в следующей форме

$$\lg a = \lg \frac{W_0}{v} - \frac{0{,}43\ BT^2}{\beta^2} \lg^2 h, \qquad (1)$$

дающей линейную зависимость между логарифмом адсорбции a и квадратом логарифма относительно давления $h = p/p_s$. Это уравнение хорошо описывает обширный экспериментальный материал по адсорбции различных веществ на активных углях 1-го структурного типа и мелкопористых силикагелях ([4]) и позволяет по константам W_0 и B, определенным по изотерме адсорбции стандартного вещества (например, азота при —195° или бензола при 20°), предвычислить в широком температурном интервале адсорб-

ционное равновесие для других веществ на данном адсорбенте по таблич ным значениям молярного объема v, коэффициента аффинности характе ристической кривой β и давления насыщенного пара p_s этих веществ. Та как цеолиты можно рассматривать как предельный член указанного ряд пористых сорбентов, то естественно попытаться установить, в какой сте пени уравнение (1) применимо для количественного описания адсорбци на цеолитах. Для выяснения этого вопроса, мы представили имевшиеся нашем распоряжении собственные экспериментальные данные и некоторы данные, известные из литературы, в координатах уравнения (1) и получил удовлетворительные линейные зависимости между $\lg a$ и $\lg^2 h$, как это по казано на рис. 1. Прямая *1* представляет измеренную нами весовым мето дом ([5]) изотерму адсорбции паров азота при —195° на молекулярном сит «Линде 5А», кривые *2* и *3* представ ляют, соответственно, изотерм адсорбции азота и аргона на ша базите при —183°, построенны нами по табличным данным, при веденным в статье Баррера и Ро бинса ([6]). Во всех трех случая уравнение (1) хорошо выполняетс во всем изученном интервале. Сле дует отметить, что изотермы ад сорбции аргона на природном кальциевом шабазите, измеренны

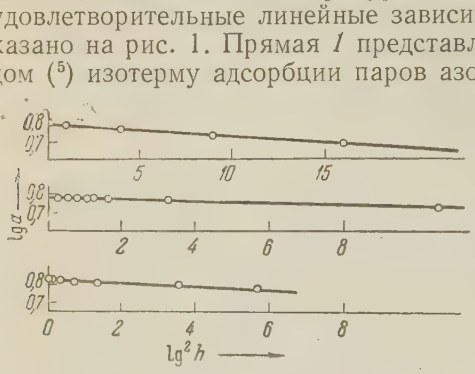


Рис. 1

в работе ([7]), описываются этим уравнением только в интервале трех поряд ков по давлению (от $h \approx 1 \cdot 10^{-4}$ и выше), а в области $h < 1 \cdot 10^{-4}$ наблюда ются значительные отклонения от линейности. Оставляя открытым во прос о причине этих отклонений, мы хотим подчеркнуть, что в случа столь крутых изотерм адсорбции кинетика установления равновесия част бывает очень сильно растянутой, и поэтому измерения малых равновесны давлений в начальной части изотермы не могут быть достаточно надежными

Таким образом, с нашей точки зрения можно говорить об удовлетво рительной применимости уравнения (1) к адсорбции паров веществ н цеолитах примерно в том же интервале относительных давлений, как и случае адсорбции на активных углях 1-го структурного типа, во всяко случае для тех веществ, адсорбция которых в основном определяется дис персионными силами. Если по кривым *2* и *3* рис. 1 вычислить константы W_0 и B, принимая азот в качестве стандартного вещества ($\beta = 1$) и опре деляя для любого другого вещества β как отношение парахора этого веще ства к парахору азота, то значения W_0 по аргону и по азоту оказываются равными 0,192 и 0,217 см³/г, а соответствующие значения B равны 1,47 $1{,}51 \cdot 10^{-6}$ (если в качестве стандартного вещества выбрать бензол, то зна чения B равны 0,160 и $0{,}165 \cdot 10^{-6}$). Для азота, ввиду близости температур опыта к критической температуре, молярный объем в адсорбированном со стоянии при —183° ($v = 35{,}7$ см³/моль) был оценен по способу, изложенном в работе ([8]). Найденные таким образом значения B хорошо согласуются между собой, значения W_0 отличаются друг от друга примерно на 12%.

Для суждения о том, в какой степени уравнение (1) позволяет предвы числять адсорбционное равновесие других веществ на цеолитах по харак теризующим данный адсорбент константам W_0 и B, определенным на осно вании одной изотермы адсорбции стандартного вещества и табличным зна чениям констант адсорбируемых веществ, мы провели вычисления изотер адсорбции хлористого метила при трех температурах: 0, 50 и 100° на шаба зите и сравнили вычисленные изотермы с непосредственными измерениям адсорбции этого вещества на природном шабазите, приведенными в работ Баррера и Брука ([9]). Для этих вычислений мы приняли указанные значени $W_0 = 0{,}217$ см³/г и $B = 1{,}51 \cdot 10^{-6}$, определенные по изотерме адсорбци азота ([6]), а необходимые значения молярного объема v хлористого этил

в адсорбированном состоянии при этих температурах оценили по способу, изложенному в работе ([8]), путем линейной интерполяции между значением V при температуре кипения и значением константы b Ван-дер-Ваальса при критической температуре. Коэффициент аффинности характеристической кривой β был получен из соответствующего коэффициента для хлористого этила с поправкой на инкремент парахора для CH_2-группы, а давления насыщенного пара CH_3Cl были вычислены по табличным данным ([10]). Результаты приведенных вычислений представлены на рис. 2 сплошными линиями в виде изотерм адсорбции CH_3Cl на шабазите для температур 0, 50 и 100°, причем по оси абсцисс отложены равновесные давления в миллиметрах рт. ст., а по оси ординат — величины адсорбции в миллимолях на грамм. Кружками на этом рисунке показаны экспериментальные точки, найденные Баррером и Бруком ([9]) при тех же температурах. Для изотермы при 0° наблюдается очень хорошее согласие между измеренными и вычисленными значениями адсорбции. Экспериментальные точки при 100° лежат несколько ниже, а при 0° несколько выше вычисленной изотермы, однако наибольшие отклонения в обоих случаях не превышают 5%. Согласие между вычисленными и измеренными значениями адсорбции, оказывается, может быть даже несколько неожиданно хорошим, если учесть, что вычисления адсорбции CH_3Cl проведены в интервале от 0 до 100° по изотерме адсорбции N_2, измеренной при —183°, что примененный способ оценки молярного объема вещества в адсорбированном состоянии является неизбежно приближенным и, наконец, что адсорбенты, применявшиеся в работах ([6,9]), могли несколько отличаться друг от друга. На основании сказанного можно думать, что коэффициенты аффинности, определенные по изотермам адсорбции на углях и выраженные через отношение парахоров, сохраняют свои значения при переходе к адсорбции на цеолитах.

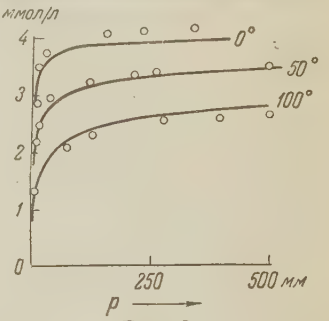


Рис. 2

Отметим также, что проведенные нами вычисления полной теплоты адсорбции CH_3Cl на шабазите по тем же значениям W_0 и B при $a = 3$ ммол/г по уравнению, выведенному на основании потенциальной теории адсорбции (см. ([11]), уравнение (7)), привели к значению 11,5 ккал/моль по сравнению с величиной 14,7, найденной Баррером и Бруком ([9]) примерно при той же величине адсорбции по уравнению Клапейрона — Клаузиуса.

С нашей точки зрения, изложенные результаты предварительных вычислений указывают на целесообразность применения уравнения (1) при исследовании адсорбции на цеолитах (с целью выяснения области применимости и возможных ограничений) и позволяют рассматривать молекулярные сита, как адсорбенты первого структурного типа, к которым в большей или меньшей степени применим расчетный аппарат потенциальной теории, развиваемой в последние годы в нашей лаборатории

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
30 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. M. Barrer, The Structure and Properties of Porous Materials, L., 1958, p. 6; British Chemical Engineering, № 5, 1 (1959). [2] М. М. Дубинин, Исследования в области адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами, М., 1956. [3] М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, ЖФХ, **21**, 1351 (1947). [4] М. М. Дубинин, А. Г. Зуев, ДАН, **69**, 209 (1949). [5] Б. П. Беринг, М. М. Дубинин и др., ЖФХ, **31**, 712 (1957). [6] R. M. Barrer, A. B. Robins, Trans. Farad. Soc., **49**, 929 (1953). [7] L. Garden, J. Kington, W. Laing, Trans. Farad. Soc., **51**, 1558 (1955). [8] К. М. Николаев, М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, № 10, 1665. [9] R. M. Barrer, D. W. Brook, Trans. Farad. Soc., **49**, 940 (1953). [10] Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, 1949. [11] Б. П. Беринг, М. М. Дубинин, В. В. Серпинский, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, № 6, 981.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Г. БОРОДЬКО и член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН

ТЕМПЕРАТУРНАЯ И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЧАСТОТ И ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СМЕСЕЙ КЕТОНОВ С ХЛОРОФОРМОМ

Изучение и.- к. спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния системы ацетон — хлороформ показало, что частоты валентных колебаний карбонильной группы и группы С—Н хлороформа не изменяются по сравнению с их значениями в индивидуальных веществах. Между тем интенсивность соответствующих полос значительно возрастает [1-4]. Увеличение интенсивности в данном случае является результатом образования молекулярного соединения. На этом примере видно, что образование водородной связи может в значительной мере сказаться на интенсивностях и в меньшей мере на частотах колебаний.

Для выяснения характера взаимодействия мы исследовали температурную зависимость частот и интенсивностей линий комбинационного рассеяния в неполярном растворителе гексане, а также в смесях кетон — хлороформ. При понижении температуры взаимодействие проявляется более отчетливо, так как тепловая дезориентация, препятствующая образованию молекулярных соединений, уменьшается. Ниже приводятся экспериментальные данные по концентрационной и температурной зависимости линий комбинационного рассеяния, отвечающих валентным колебаниям связей С = О кетонов и С—Н, С—Cl хлороформа в системах, а также в соответствующих индивидуальных веществах.

В табл. 1, 2 даны интегральные интенсивности $I = \int I_\nu d\nu$, выраженные в произвольной шкале, где интенсивность линии комбинационного рассеяния индивидуального вещества при $t = +30°$ С, отнесенная к одному молю, принята за 100.

Измерения выполнены на спектрографе ИСП-51 с фотоэлектрической регистрацией спектра. Оптическая часть температурной установки состояла из термостатируемой кюветы. Необходимая температура достигалась испарением жидкого азота. При измерении интенсивностей при разных температурах необходимо учесть изменение соотношения n^2/d, где n — показатель преломления и d-плотность. В наших опытах наибольшее изменение этой величины в интервале температур от +30° до —90° составляет около 4%. Погрешность при измерении интенсивностей составляет 10%, а при измерении частот ± 2 см$^{-1}$. Температура от +30 до —30° измерялась с точностью до 1°. Ошибки при измерении более низких температур не превышали 3°.

Опыты показывают, что интенсивность линий С=О и С—Н растет в системе кетон + хлороформ и уменьшается в растворах этих веществ в гексане. Интенсивность линии С—Cl в обоих случаях практически не меняется (рис. 1). Неизменность частоты и интенсивности линии С—Cl указывает на то, что межмолекулярное взаимодействие сказывается в основном на связях С=О кетона и С—Н хлороформа. Картина образования водородной связи осложняется тем, что кетоны при комнатной температуре сильно ассоциированы и, по-видимому, частично димеризованы. Это под-

Концентрационная зависимость частот и интенсивностей

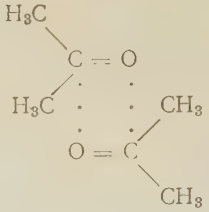
Конц. ацетона [C], моль/л	Ацетон + хлороформ		Ацетон + гексан		Конц. ацетофенона [C], моль/л	Ацетофенон + хлороформ		Ацетофенон + гексан		Конц. хлороформа [C], моль/л	Хлороформ + ацетон		Хлороформ + ацетон		Хлороформ + гексан			
	$\Delta\nu_{C=O}$	$I_{C=O}$	$\Delta\nu_{C=O}$	$I_{C=O}$		$\Delta\nu_{C=O}$	$I_{C=O}$	$\Delta\nu_{C=O}$	$I_{C=O}$		$\Delta\nu_{C-H}$	I_{C-H}	$\Delta\nu_{C-Cl}$	I_{C-Cl}	$\Delta\nu_{C-H}$	I_{C-H}	$\Delta\nu_{C-Cl}$	I_{C-Cl}
13,6	1708	100	1708	100	8,5	1682	100	1682	100	12,5	3019	100	667	100	3019	100	667	100
										6,7					3019	87	668	95
6,8	1709	131	1712	91	4,3	1682	116	1686	106	6,2	3018	127	667	97				
5,5	1711	137	1714	85	4,0													
4,2	1712	155			2,0	1681	139	1691	115	4,0	3018	140	667	104				
2,3	1713	158			1,3					3,8					3019	78		
2,1			1716	74	1,1	1681	149	1693	118	3,6	3017	148	667	103			669	99
					0,7					2,7								
					0,3	1680	170			1,9							669	101
										1,8	3016	158	667	101				

Таблица 2

Температурная зависимость частот и интенсивностей

t, °C	Ацетон + хлороформ				Ацетон + гексан		Ацетон		Диэтилкетон + хлороформ		Ацетофенон + хлороформ				Ацетофенон + гексан		Бензофенон + хлороформ		Хлороформ	
	ацетон 7 моль/л		хлороформ 6,2 моль/л		ацетон 7,5 моль/л		13,6 моль/л		диэтилкетон 4,8 моль/л		ацетофенон 2,5 моль/л		хлороформ 9 моль/л		ацетофенон 0,7 моль/л		бензофенон 3,2 моль/л		12,5 моль/л	
	$\Delta\nu_{C=O}$	$I_{C=O}$	$\Delta\nu_{C-H}$	I_{C-H}	$\Delta\nu_{C=O}$	$I_{C=O}$	$\Delta\nu_{C=O}$	$I_{C=O}$	$\Delta\nu_{C=O}$	$I_{C=O}$	$\Delta\nu_{C=O}$	$I_{C=O}$	$\Delta\nu_{C-H}$	I_{C-H}	$\Delta\nu_{C=O}$	$I_{C=O}$	$\Delta\nu_{C=O}$	$I_{C=O}$	$\Delta\nu_{C-H}$	I_{C-H}
+30	1708	133	3019	108	1712	94	1708	100	1711	123	1681	133	3019	120	1693	118	1656	131	3019	100
0		151						119				156				123				
−10				123	1709	109	1705	128			1677	157			1691	128	1655	170	3019	117
−20	1705	172	3016					134			1675	166	3015	145		129	1653	173	3019	123
−30				138							1674	168								
−40																	1652	203	3019	130
−50	1703	188	3014	145	1705	125	1703	143	1707	146	1672	185	3013	163					3019	140
−60										160							1650	226		
−70	1700	206	3012	165	1703		1700	154	1703	196										
−90	1698	222	3010				1699	167												

тверждается увеличением частоты колебаний карбонильной группы кетонов в гексане, при распаде димеров кетона, ассоциированных, вероятно, в виде квадруполей



Такое предположение согласуется с опытами по диэлектрической поляризации растворов ацетона, которая меняется от 160 см^3 в крайне разбавленных растворах в неполярных растворителях до $\simeq$40 см^3 в чистом жидком ацетоне ([5]). В присутствии $CHCl_3$ частота колебаний карбонильной группы не меняется, несмотря на то, что хлороформ вызывает распад димеров. Это объясняется, возможно, тем, что одновременно с распадом димеров происходит образование молекулярного соединения с хлороформом, причем

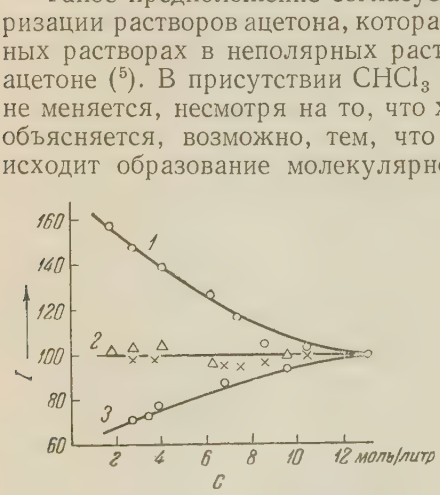


Рис. 1. Концентрационная зависимость интенсивностей линий хлороформа: *1* — интенсивность линии C — H (3019 см$^{-1}$) в растворе ацетона; *2* — интенсивность линии C — Cl (667 см$^{-1}$) в растворах ацетона и гексана; *3* — интенсивность линии C—H (3019 см$^{-1}$) в растворе гексана

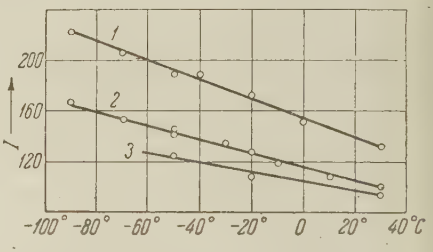


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности линии ацетона (1708 см$^{-1}$): *1*—в растворе хлороформа (6,5моль/л); *2* — чистый ацетон; *3* — в растворе гексана (7,5 моль/л)

частоты колебаний карбонильной группы в димерах и в молекулярном соединении очень близки. Другой причиной неизменности частот является относительно малая концентрация комплексов при комнатной температуре. Так при понижении температуры до —90° частота колебаний связи C—H хлороформа $\Delta\nu = 3019$ см$^{-1}$, в системе ацетон — хлороформ понижается до 3010 см$^{-1}$, в то время как в чистом хлороформе она остается неизменной вплоть до температуры его плавления.

Изменение интенсивности линии карбонильной группы в жидком ацетоне, в растворе ацетона в гексане и в смеси ацетона с хлороформом в зависимости от температуры дано на рис. 2.

Интенсивность линий карбонильной связи и C — H хлороформа складывается из интенсивности линий изолированных молекул ($I_м$) и ассоциированных в комплексе ($I_к$), причем $I_к > I_м$. Можно оценить энтальпию образования (ΔH) молекулярного соединения ацетон + хлороформ из температурного хода изменения интегральной интенсивности линии с частотой 3019 см$^{-1}$ хлороформа. Если считать, что интенсивность линии 3019 см$^{-1}$ хлороформа при данной температуре складывается из интенсивности линий мономерных и ассоциированных в комплекс молекул, которые не разделяются, то

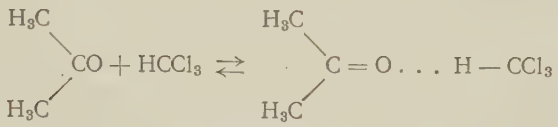
$$I_т = \left[I_м + (I_к - I_м) \frac{C_к}{C_0^{хл}} \right] \left(\frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right),$$

е $I_т$ — интенсивность линии при данной температуре; $I_м$ — интенсивность линии 3019 см$^{-1}$ в гексане, экстраполированная к бесконечному разбавлению; $I_к$ — интенсивность линии 3019 см$^{-1}$ в ацетоне, экстраполированная к бесконечному разбавлению; $C_к$ — концентрация молекулярного соединения; $C_0^{хл}$ — начальная концентрация хлороформа.

Множитель $\frac{1}{1-e^{-h\nu/kT}}$ для $\Delta\nu = 3019$ см$^{-1}$ остается практически постоянным в исследуемом интервале температур. Поэтому можно принять

$$I_т = I_м + (I_к - I_м)\frac{C_к}{C_0^{хл}}.$$

По опытным данным мы рассчитали константы равновесия для реакции



при температурах 301, 263, 243° K и получили значения 0,2; 0,44 и 0,75 л/моль. Из этих величин мы нашли энтальпию и энтропию реакции. $\Delta H \simeq$ —3350 кал/моль, а $\Delta S = -14{,}3$ энтр. ед. По данным Мельвин-Юза из упругостей пара ([6]), $\Delta H = -4070$ кал/моль, а по данным Пименталя, полученным из протонного магнитного резонанса, $\Delta H = -2500$/кал/моль [7]. Найденные нами значения лежат посредине. Стандартная свободная энергия образования молекулярного соединения равна 910 кал/моль. Этим объясняется неустойчивость его при повышенной температуре.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. W. Thompson, D. J. Jewelle, Sp. Acta, **13**, 3, 254 (1958). [2] L. J. Bellamy, R. L. Williams, Trans. Farad. Soc., **55**, 1, 16 (1959). [3] П. П. Шорыгин, ЖФХ, **23**, 873 (1949). [4] В. М. Чулановский, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 1103 (1958). [5] Я. К. Сыркин, А. Н. Шидловская, ЖФХ, **22**, 8, 913 (1948). [6] E. A. Moelwyn-Hughes, A. Sherman, J. Chem. Soc., **1936**, 101. [7] G. C. Pimentel, C. M. Huggins, J. Chem. Phys., **23**, 7, 244 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИ

Л. А. ЖАРКОВА, В. И. ЛАВРЕНТЬЕВ,
член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ, Т. Н. РЕЗУХИНА
и Ю. П. СИМАНОВ

РАВНОВЕСИЕ МОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ С ВОДОРОДОМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $SrMoO_4$

Равновесие восстановления молибдата стронция водородом изучалос в интервале температур 950—1392° С. Мы пользовались циркуляционны методом, который позволяет избежать влияния термической диффузии и то же время ускоряет достижение равновесия. Наша установка имела дв варианта: в первом варианте проводились измерения до 1122°, а во вто

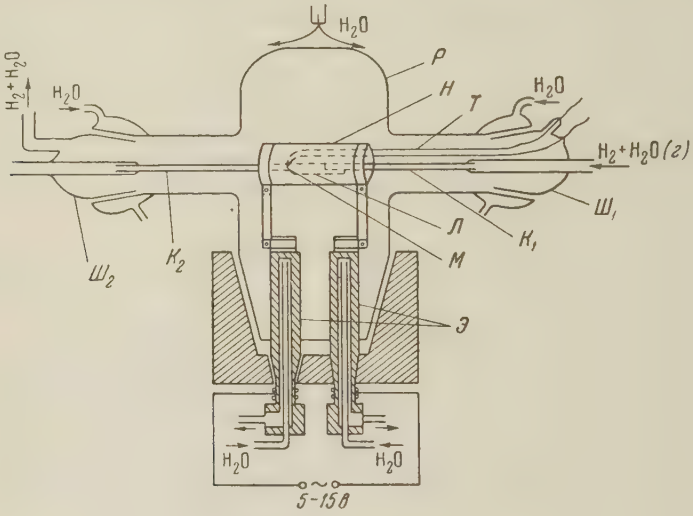


Рис. 1. Схема установки

ром от 1122° и выше. Установки, аналогичные первому варианту, описа ны в выполненных ранее работах ([1-6]). Во втором варианте использовалс малых размеров молибденовый нагреватель короткого замыкания (рис. 1), помещенный внутри кварцевого раствора *P*. Снаружи реакто омывался водой и при работе нагревателя оставался холодным. Нагрева тель питался током низкого напряжения (5—15 в), который подавался че рез охлаждаемые изнутри водой латунные электроды *Э*. Лодочка закреплялас на платиновом капилляре K_1, через который газовая смесь $H_2 + H_2O$ посту пала в зону реакции. Лодочка и термопара *T* вводились в нагреватель че рез боковой шлиф $Ш_1$, причем горячий спай термопары касался стенки ло дочки. С противоположной стороны через шлиф $Ш_2$ в нагреватель вводи лась полупроницаемая палладиевая мембрана *M*, позволяющая измерит парциальное давление водорода в горячей зоне. Мембраной служила па ладиевая пластинка 0,1 мм толщиной, представлявшая собой дно платино вой трубки K_2, диаметром 3 мм. Предварительно мембрана была проверен на герметичность и на скорость диффузии водорода при $t = 1200°$ К. М тод ввода токоподводов заимствован нами из работы ([7]).

Температура печи поддерживалась постоянной с точностью ±1—3°. тина-платинородиевая термопара предварительно была откалибрована емпературам плавления химически чистых металлов и солей. Водород восстановления получался электролизом 20% раствора NaOH на ни-евых электродах, очищался от кислорода над палладированным силика-ем и осушался над $CaCl_2$ и P_2O_5. Давление водяного пара в обоих вариан- задавалось температурой сатурато- с водой, помещенного в сосуд Дьюа- с тонкоизмельченным льдом. Кон-нта равновесия вычислялась по фор-е

$$K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}.$$

Суммарное давление в системе изме-лось с помощью ртутного манометра очностью ±0,1 мм.

Молибдат стронция приготавлива-осаждением раствора Na_2MoO_4 рас-ром $Sr(NO_3)_2$ в стехиометрических тношениях. Исходные соли марки д. а. предварительно очищались пе-кристаллизацией. Полученный $SrMoO_4$ ательно промывался, высушивался и окаливался при 1000—1100°. Анализ епарата, проведенный по Гиллебранду и Ленделю [8] с точностью 0,5%, твердил состав, отвечающий формуле $SrMoO_4$. Валовой состав продук- восстановления определялся по убыли веса препарата. Для определения фазового состава проводилось рентгенографическое исследование по методу Дебая в камере с $D = 86$ мм на железном аноде.

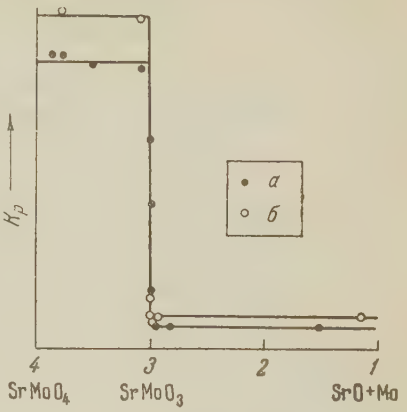
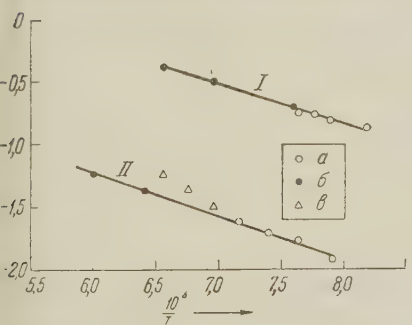


Рис. 2. Изотермы восстановления $SrMoO_4$ для температур: *а* — 994°, *б* — 1037°



с. 3. Политермы восстановления $SrMoO_4$: I-я стадия восстановления, *II* — 2-я дия восстановления. Экспериментальные точки: *а* — полученные на обычной тановке, *б* — на высокотемпературной тановке с вводным платиновым капилляром, *в* — на высокотемпературной установке без капилляра

Следует отметить, что высокотемпературная установка, описанная в настоящей работе, по сравнению с первоначальным вариантом, описанным в работе [9], является более совершенной. Необходимость усовершенствования установки (полупроницаемая мембрана, вводный платиновый капилляр) была вызвана отсутствием согласованности между данными, полученными на высокотемпературной установке в первоначальном варианте (без вводного капилляра и мембраны) и на установке с обычной печью. Кроме того, в литературе [10] имеются сведения, что при небольшой зоне нагрева большом температурном градиенте с окружающей средой возможно искажение результатов вследствие термической диффузии, несмотря на наличие циркуляции. Предварительный подогрев газовой смеси уменьшает лаждение лодочки с веществом током более холодного газа. Опыты, проденные с полупроницаемой палладиевой мембраной, позволили нам сдеать следующие выводы. При отсутствии вводного платинового капилляра термическая диффузия имеет место, и данные, полученные без капилляра, завышены, как это ясно видно из рис. 3. Наличие вводного платинового капилляра обеспечивает предварительный подогрев газовой смеси

и полностью уничтожает термическую диффузию. Данные, полученны на высокотемпературной установке с вводным платиновым капилляро хорошо согласуются с данными, полученными на обычной установке (1100°).

Восстановление молибдата стронция идет в две стадии:

$$SrMoO_4 + H_2 = SrMoO_3 + H_2O,$$

$$^1/_2\,SrMoO_3 + H_2 = {}^1/_2SrO + {}^1/_2Mo + H_2O.$$

На первой стадии восстановления получается соединение четырехвален ного молибдена $SrMoO_3$, имеющее структуру перовскита. Нами была опр

Таблица 1

Валовой химический состав препарата	K_p=994°	K_p=1037°	Валовой химический состав препарата	K_p=994°	K_p=1037
$SrMoO_{3,9}$	0,157		$SrMoO_3$	0,0314	
$SrMoO_{3,8}$	0,156	0,180	$SrMoO_{2,95}$	0,0123	0,0168
$SrMoO_{3,5}$	0,148		$SrMoO_{2,9}$	0,0117	
$SrMoO_{3,05}$	0,147	0,175	$SrMoO_{1,5}$	0,0116	
$SrMoO_3$	0,111	0,0279	$SrMoO_{1,1}$		0,0169
$SrMoO_3$	0,0763	0,0186			

делена постоянная решетки этого соединения $a = 3{,}968$ Å, хорошо согл сующаяся с данными Шольдера и Брикснера ([11]). В табл. 1 и на рис. дается зависимость константы равновесия от валового состава продукт восстановления.

В табл. 2 и на рис. 3 дается зависимость константы равновесия температуры для первой и второй стадий восстановления $SrMoO_4$.

Таблица 2

Первая стадия		Вторая стадия	
t, °C	$K_{p\,ср}$	t, °C	$K_{p\,ср}$
950	0,131		
994	0,150	994	0,0119
1015	0,168		
		1037	0,0169
		1080	0,0194
1037	0,177	1122	0,0236
1164	0,318	1284	0,0423
1248	0,405	1392	0,0575

Методом наименьших квадрат получены уравнения:

$$\lg K_{pI} = -\frac{3152{,}3}{T} + 1{,}6770 \quad (\pm 3\%)$$

$$\lg K_{pII} = -\frac{3506{,}5}{T} + 0{,}8762 \quad (\pm 3\%$$

Объединяя эти уравнения, получа для реакции полного восстановлен $SrMoO_4$:

$$SrMoO_4 + 3H_2 = SrO + Mo + 3H_2O, \qquad (I$$

$$\lg K_{pIII} = \lg K_{pI} + 2\lg K_{pII} = -\frac{10165{,}3}{T} + 3{,}4293,$$

откуда

$$\Delta Z^0_{III} = 46516 - 15{,}6925\ T.$$

Используя для реакции образования водяного пара

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O \qquad (I$$

уравнение, эквивалентное уравнению Чипмена ([12]) в температурном инте вале 1000—1600° К

$$\Delta Z^0_{IV} = -59564 + 13{,}44\ T,$$

лучаем для реакции образования $SrMoO_4$:

$$SrO + Mo + {}^3/_2O = SrMoO_4, \qquad (V)$$
$$\Delta Z^0_V = 3\Delta Z^0_{IV} - \Delta Z^0_{III}.$$

численные значения ΔZ^0_{III}, ΔZ^0_V и средний тепловой эффект реакции для температур опыта помещены в табл. 3. Учитывая зависимость плоемкости участников реакции от температуры

Таблица 3

Т-ра, °К	$\Delta Z°_{III}$, кал/моль	$\Delta Z°_V$, кал/моль	$\Delta H°_V$, кал/моль
1200	27680	158010	225210
1300	26120	152410	
1400	24550	146975	
1500	22980	141190	
1600	21410	135590	

$_{rMoO_4} = 25{,}2086 + 14{,}3195 \cdot 10^{-3} T$ (13),

$C_{pSrO} = 10{,}49 + 3{,}2 \cdot 10^{-3} T$ (14),

$C_{pMo} = 5{,}81 + 1{,}15 \cdot 10^{-3} T - \frac{0{,}347}{T^2} \cdot 10^5$ (15),

$_{O_2} = 7{,}52 + 0{,}81 \cdot 10^{-3} T - \frac{0{,}9}{T^2} \cdot 10^5$ (15),

тодом Темкина и Шварцмана ([16]) получаем для ΔZ^0_T следующее уравнение:

$$\Delta Z^0_T = -231138 + 62{,}86\ T - T(M_0\Delta a + M_1\Delta b + M_{-2}\Delta c'),$$

уда $\Delta H^0_{298} = -231{,}14$ ккал/моль; $\Delta S^0_{298} = -62{,}86$ кал/моль·град; $^0_{298} = -212{,}39$ ккал/моль.

Максимальная ошибка в вычислении ΔZ^0_V не превышает 0,13% по внению с данными табл. 3.

Приняв энтропии участников реакции SrO: $S^0_{298} = 12{,}5$ ([16]); Mo: $S^0_{298} = 6{,}83$ ([15]); $^3/_2$ O_2: $S^0_{298} = 75{,}50$ ([15]), а ΔH^0_{298} и ΔZ^0_{298} SrO по ([18]) соответственно равными $-141{,}1$ ккал/моль и $-133{,}8$ ккал/моль, получаем $SrMoO_4$ $S^0_{298} = 29{,}97$ кал/моль·град, $\Delta Z^0_{298} = -346{,}2$ ккал/моль $\Delta H^0_{298} = -372{,}2$ ккал/моль. Ввиду отсутствия данных по теплоемкости MoO_3 нам пришлось ограничиться вычислением термодинамических рактеристик $SrMoO_3$ при 1273° К: $\Delta Z^0_{1273} = -211{,}8$ ккал/моль; $\Delta H^0_{1273} = -279{,}6$ ккал/моль; $S^0_{1273} = 72{,}65$ кал/моль·град.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов, Вестн. Моск. ., 6, 103 (1949). [2] Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов, В. А. Морова, ЖФХ, 25, 93 (1951). [3] Т. Н. Резухина, Ю. П. Симанов, Я. И. Герасимов, ЖФХ, 25, 305 (1951). [4] И. А. Васильева, Я. И. Герасимов, П. Симанов, ЖФХ, 31, 682 (1957). [5] И. А. Васильева, Я. И. Герасимов и др., ЖФХ, 31, 825 (1957). [6] Т. Н. Резухина, Т. М. Дугачева, П. Симанов, ЖФХ, 31, 2206 (1957). [7] Е. И. Смагина, В. С. Куцев, Р. Ормонт, Зав. лаб., 22, 1249 (1956). [8] В. Гиллебранд, Г. Лендель, ктическое руководство по неорганическому анализу, М., 1957. [9] Я. И. Герасимов, Т. Н. Резухина и др., Вестн. Московск. унив., № 4, 185 (1957). [10] J. pman, M. G. Fontana, J. Am. Chem. Soc., 56, 2011 (1934). [11] R. Sholl, L. Brixner, Zs. Naturforsch., 106, № 3, 178 (1955). [12] J. Chipman, Trans. Soc. Metals, 22, 385 (1934). [13] Л. А. Жаркова, Т. Н. Резухина, ЖФХ, 2233 (1958). [14] H. Wartenberg, B. Schütte, Zs. anorg. Chem., 211, 1569 6). [15] Краткий справочник физико-химических величин под ред. К. П. Мищенко и . Равделя, Л., 1957. [16] М. И. Темкин, Л. А. Шварцман, Усп. химии, 17, (1948). [17] O. Kubashewski, Trans. Farad. Soc., 45, 931 (1949). [18] Selected es of Chemical Thermodynamic Properties, Circ. NBS, 500, 1952.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. ЛОВАЧЕВ

К ТЕОРИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В СИСТЕМАХ С РАЗВЕТВЛЕННЫМИ ЦЕПНЫМИ РЕАКЦИЯМИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 14 XII 1959)

В работе Гиддингса и Хиршфельдера [1] была численно проинтегрирована система дифференциальных уравнений, описывающих процесс распространения ламинарного пламени при протекании цепной разветвленной реакции, которая была представлена модельной реакцией с одним активным центром и включала два процесса: $2P \rightarrow A$ (квадратичный обрыв цепей) и $P + A \rightarrow C + 2P$ (процесс продолжения и разветвления цепей).

Общее решение задачи о распространении пламени для случая одноцентровой модельной реакции было намечено в [2], где относительно простые формулы для определения скорости распространения пламени с учетом влияния разветвления и квадратичного обрыва цепей были выведены для реакций типа вырожденно-разветвленных. По данным [2] можно получить приближенную формулу, соответствующую схеме реакции, принимавшейся в [1], и определить отклонение в величине скорости распространения пламени, даваемое этой формулой по сравнению с результатами, полученными при численном интегрировании [1], как это было сделано для случаев с неразветвленными реакциями [3-5].

Схему реакции, в которой A — исходное вещество, P — активный центр и C — продукт реакции, запишем, в соответствии с [2], в виде

$A \rightarrow 2P$ (зарождение),	$Q_R = h_R R(T')$;
$P + A \rightarrow 2C + P$ (продолжение),	$Qn = hFn = hK(T')\, n_A n$;
$P + A \rightarrow C + 2P$ (разветвление),	$Q_V n = hVn = h_V K_V(T')\, n_A n$;
($P \rightarrow$ линейный обрыв);	
$2P \rightarrow A$ (квадратичный обрыв).	$Q_W n^2 = h_W W(T')\, n^2$ *;

Справа записаны выражения для скоростей выделения (поглощения) тепла. Здесь h_i — тепловой эффект реакции (кал/моль); K_i и W — константы скоростей реакций ($г^2/см^3 \cdot$ моль $\cdot$ сек); R — скорость зарождения цепей (моль/$см^3 \cdot$ сек); n — концентрация P (моль/г смеси); n_A — концентрация A (моль/г смеси); T' — температура (°K). Принято, в соответствии с [2-5], что $R = R(T')$ и $F = F(T')$.

Скорость распространения пламени u_0 на основании [2] будет определяться соотношением

$$u_0 = \frac{1}{\rho_0}\eta p_*,$$

где p_* находится по уравнению

$$p_*^6 \eta A_1 - p_*^4(\eta^2 A_2 + \eta A_3 + A_5) - p_*^2(\eta A_4 - A_6 - \eta A_7 + A_8) + A_9 = 0,$$

* W — константа скорости расходования P.

эффициенты которого вычисляются по формулам:

$$A_1 = 4cD_m^2 h_W, \tag{3}$$

$$A_2 = (c + lh_W)^2 r^2 W_m, \tag{4}$$

$$A_3 = 2D_m r\,[(c - lh_W)\,Q_{\Sigma m} + 2cV_m h_W - t\,(c + lh_W)\,Q_{Wm}], \tag{5}$$

$$A_4 = r^2\,[lQ_{\Sigma m}^2 - V_m\,(c - lh_W)\,Q_{\Sigma m} - cV_m h_W], \tag{6}$$

$$A_5 = 4D_m^2\,(t^2 Q_{Wm} + Q_{Rm} + tQ_{\Sigma m})\,h_W, \tag{7}$$

$$A_6 = 2D_m tr\,(Q_{\Sigma m} + V_m h_W)\,Q_{\Sigma m}, \tag{8}$$

$$A_7 = 2r^2\,(c + lh_W)\,(R_m h_W + Q_{Rm})\,W_m, \tag{9}$$

$$A_8 = 2D_m r\,[(R_m h_W - Q_{Rm})\,Q_{\Sigma m} + 2t\,(R_m h_W + Q_{Rm})\,Q_{Wm} - 2V_m h_W Q_{Rm}], \tag{10}$$

$$A_9 = r^2\,[(Q_{\Sigma m} R_m + V_m h_W R_m - V_m Q_{Rm})\,Q_{\Sigma m} - Q_{Rm}^2 W_m - (V_m^2 Q_{Rm} + 2W_m R_m Q_{Rm} + Q_{Wm} R_m^2)\,h_W]. \tag{11}$$

В (1) — (11) приняты следующие обозначения: ρ — плотность (г/см^3); — теплоемкость (кал/г · °С); D_P — коэффициент диффузии активного нтра P (см^2/сек); λ — теплопроводность смеси (кал/см · сек · °С); $= \rho D_P$; $T = T' - T_0'$; $r = T_m\,(T_г - T_m)$; $T_m = 0{,}5\,T_г$; $Q_\Sigma = Q + Q_V$; $l = \frac{n_г - n_0}{T_г}$; $t = n_0 + lT_m$ и $\gamma_i = \frac{4\lambda_0}{c_0 T_m}$. Индекс 0 относится к начальному со-

оянию свежей смеси ($T' = T_0'$), индекс г — к состоянию при температуре рения ($T' = T_г'$), индекс m — к состоянию, отвечающему максимальному ачению градиента температуры ($T' = T_m'$).

В [2] для скорости квадратичного обрыва цепей принималось выраже- е $W\,(n^2 - n_i^2)$, которое при $T' = T_г'$ обращалось в нуль. Это было не- ходимо, так как там считалось, на основании принимавшейся ранее емы [3], что $R\,(T_г') = 0$. Здесь принято, что $R\,(T_г') = W\,(T_г')\,n_г^2$, и по- ому нет надобности в указанной записи для скорости квадратичного рыва цепей.

Для систем с разветвленными реакциями соотношения (1) — (11) жно упростить, если предположить, что начальная и конечная кон- нтрации активного центра равны нулю ($n_0 \cong n_г \cong 0$, т. е. $l \cong t \cong 0$). днако и в таком виде выражения для A_i остаются сложными. Прежде ло показано [3–5], что при обычных скоростях зарождения цепей их ияние на величину скорости распространения пламени мало. Это же ключение можно сделать и на основании соотношений, полученных [2, 6]. Итак, считая, что $R_m \cong 0$ (при этом и $Q_{Rm} \cong 0$), получим вме- о (2) — (11) новые формулы ($A_5' = A_6' = A_7' = A_8' = A_9' = 0$):

$$p_*^4 A_1' - p_*^2\,(\eta A_2' + A_3') - A_4' = 0, \tag{2'}$$

$$A_1' = 4D_m^2 h_W,$$
$$A_2' = cr^2 W_m,$$
$$A_3' = 2D_m r\,(Q_{\Sigma m} + 2V_m h_W),$$
$$A_4' = -r^2\,(Q_{\Sigma m} + V_m h_W)\,V_m.$$

Из (2') получим соотношение для определения p_*:

$$p_*^2 = \frac{(\eta A_2' + A_3')}{2A_1'}\left[1 - \sqrt{1 + \frac{4A_1' A_4'}{(\eta A_2' + A_3')^2}}\right]. \tag{12}$$

Дробь под радикалом в (12) всегда меньше единицы (это услови соблюдается и при $W_m = 0$). Разлагая радикал в (12) в ряд и ограничиваясь двумя первыми членами, найдем приближенное значение p_*, пос подстановки которого в (1) получим соотношение для определения ск рости распространения пламени при условии, что $n_0 = n_г = R_m = 0$:

$$u_0 = \gamma \frac{1}{\rho_0} \sqrt{\frac{r\,(Q_{\Sigma m} + V_m h_W)\,V_m}{\gamma c_m r W_m + 2D_m\,(Q_{\Sigma m} + 2V_m h_W)}}. \qquad (1$$

Если в (13) положить, что $F_m = 0$, т. е. считать, что имеет мес сплошь разветвленная реакция, то получим соотношение

$$u_0 = \frac{4\lambda_0}{\rho_0 c_0} \sqrt{\frac{c_0\,(h_V + h_W)\,V_m^2}{2\lambda_0 c_m T_г W_m + 2c_0 D_m\,(h_V + 2h_W)\,V_m}}, \qquad (1$$

которому отвечает упрощеннная схема реакции, принимавшаяся в (и состоящая только из двух процессов: $2P \rightarrow A$ и $P + A \rightarrow C + 2P$.

Таблица 1

Скорости распространения пламени (см/сек)

	$\varkappa = c_0\rho_0 D_{P_0}/\lambda_0$		
	1	2	0
Численное интегрирование (1)	55,1	54,8	58,3
По соотношению (14)	59,7	58,5	60,9

По соотношению (14) был рассчитаны значения скорост распространения пламени для тр случаев, для которых в (1) знач ния u_0 были определены числе ным интегрированием соответств ющей системы уравнений. Пр проведении расчетов все исходны данные были приняты по (Результаты расчетов приводятся табл. 1.

Данные табл. 1 иллюстриру хорошее соответствие между знач ниями скоростей распространения пламени, вычисленными по приближе ному соотношению (14), и значениями, полученными при численном инт грировании (1). Этим подтверждается правильность соотношения (14) и обо новывается возможность применения его для определения опытных зн чений констант скоростей элементарных процессов для разветвленны реакций по зависимостям скорости распространения пламени от темпер туры.

В (6) было получено приближенное соотношение для определения ск рости распространения пламени при горении водорода по схеме развет вле ной цепной реакции, включающей три вида активных центров:

$$u_0 = \frac{4\lambda_0}{\rho_0 c_0} \sqrt{\frac{K_{2m}^0 n_{Бm} \rho_m}{D_{P2m}}}, \qquad (1$$

где K_2^0 (см^3/моль · сек) — константа скорости процесса $H + O_2 \rightarrow OH + O$ $n_Б$ (моль/г смеси) — концентрация O_2 и D_{P2} (см^2/сек) — коэффициен диффузии атомов водорода.

Если в (14) положить $W_m \cong 0$ и $h_W \cong 0$, то получим соотношени соответствующее (15), которое в (6) было получено при условии, что $W_m =$ Имея решение (14) для модельной схемы реакции, но с учетом квадратичног обрыва цепей, можно оценивать влияние скорости квадратичного обры цепей при использовании (15).

В (2) отмечалось, что соотношение (15) не было проверено сравнение с данными, полученными при численном интегрировании. Данные табл. обеспечивают такую проверку и обосновывают применение (15) для опр деления опытного значения K_2^0, приведенного в (2).

В (1) было установлено (табл. 1), что значительное изменение коэ фициента диффузии активного центра при прочих равных условиях

иводит к ощутимому изменению скорости распространения пламени, ичем последняя уменьшается по мере увеличения D_P. Соотношение (14) зволяет объяснить такое изменение u_0. При численном интегрировании [1]) было принято весьма высокое значение константы скорости квадра-ного обрыва цепей, при котором первое слагаемое в знаменателе отношения (14) примерно в 10—20 раз больше второго. Поэтому рас-тная величина u_0 почти не зависит от D_P.

В ([2]) по данным ([7]) приводилось опытное отношение скоростей рас-остранения пламени для двух смесей ($0{,}21H_2 + 0{,}11O_2$), в одной из торых было 0,68A, а в другой 0,68He. Это отношение $(u_0)_{He}/(u_0)_A = 2{,}40$. Это же отношение, вычисленное при помощи соотношения (15), азалось равным 2,85. Из (14) следует, что если первое слагаемое знаменателе под радикалом значительно больше второго, то u_0 про-рционально корню квадратному из теплопроводности $u_0 \sim \sqrt{\lambda_0}$ и прак-чески не зависит от величины D_{Pm}. В таком случае при замене аргона лием было бы $(u_0)_{He}/(u_0)_A = \sqrt{\lambda_{He}/\lambda_A} = 1{,}94$. Опытное отношение на-дится в пределах между 1,94 и 2,85. Из этого, по-видимому, следует, о квадратичный обрыв цепей играет в рассматриваемом случае известную ль, и можно решить обратную задачу — определить опытное значе-е константы скорости квадратичного обрыва цепей по отношению 2,40. ли знаменатель под радикалом в (14) представить в виде $(C_1\lambda_0 + C_2D_{Pm})$, е C_1 и C_2 не зависят от λ_0 и D_{Pm} и одинаковы по величине для смеси аргоном и смеси с гелием, то при $\lambda_{He}/\lambda_A = 3{,}76$, $(D_P)_{He}/(D_P)_A = 1{,}74$ и $(u_0)_{He}/(u_0)_A = 2{,}40$ ([7]) вычисленное при помощи соотношения 4) отношение для смеси с аргоном $(C_1\lambda_0/C_2D_{Pm})_A = 0{,}52$. Это и по-зывает, что влияние квадратичного обрыва цепей является заметным.

Для того чтобы найти C_1 и C_2 и вычислить константу скорости адратичного обрыва цепей при тройных столкновениях $K_{Wm} = W_m\mu_m/\rho_m^3$, обходимо знать все входящие в (14) величины. Однако при $_1\lambda_0/C_2D_{Pm})_A = 0{,}52$ расчет K_{Wm} может быть только грубым оценочным. ри $C_1\lambda_0 > C_2D_{Pm}$ подобный расчет был бы гораздо более точ-ым, но для этого следовало бы определить $(u_0)_{He}/(u_0)_A$ при более низ-их температурах, при которых влияние квадратичного обрыва цепей лжно быть значительно более заметным, чем при температурах $2200 \div 2400°$ K.

Так как оценка величины K_{Wm} является грубой, то при расчете K_{Wm} я указанных выше смесей не вычислялись температура горения и все тальные параметры. Все необходимые для расчета величины были при-ты по данным, приведенным в ([6]) для смеси, содержащей $0{,}43H_2 + 0{,}57$ воздуха. Было найдено, что $K_{Wm} \simeq 10^{17}$ см^6/моль^2 · сек.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
8 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. C. Giddings, J. O. Hirschfelder, Sixth Symposium on Combustion, Y., 1956, p. 199. [2] Л. А. Ловачев, ДАН, **123**, № 3, 501 (1958). [3] Л. А. Ло-ачев, ДАН, **120**, № 6, 1287 (1958). [4] Л. А. Ловачев, ДАН, **124**, № 6, 1271 (1959). Л. А. Ловачев, ДАН, **125**, № 1, 129 (1959). [6] Л. А. Ловачев, ДАН, **128**, 5, 995 (1959). [7] C. E. Mellish, J. W. Linnett, Fourth Symposium on Com-stion, Baltimore, 1953, p. 407.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. К. МАЙЗУС, И. П. СКИБИДА и член-корреспондент АН СССР Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

О МЕХАНИЗМЕ РАЗВЕТВЛЕНИЯ ЦЕПЕЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ *н*-ДЕКАНА

В большинстве работ, посвященных изучению механизма окисления угле водородов, принимается, что вырожденные разветвления цепей обусло лены образованием свободных радикалов из молекул промежуточны гидроперекисей (1).

Прямое экспериментальное доказательство этого взгляда было дан лишь недавно в работе (2).

Методом ингибиторов в реакции окисления *н*-декана была измерен скорость разветвления цепей и показано, что она линейно растет с увели чением концентрации гидроперекисей в системе. Иными словами, гидро перекиси являются основным разветвляющим агентом.

Этот вывод был также подтвержден результатами работы по изучению ки нетики распада гидроперекисей *н*-децила в присутствии α-нафтола (3). Бы показано, что константа скорости распада молекулы гидроперекиси н радикалы близка по своей величине к константе скорости разветвлени цепей, измеренной методом ингибиторов. Однако механизм реакции ра ветвления цепей продолжал оставаться невыясненным. Большинство а торов считает, что первичный распад гидроперекиси протекает по схеме

$$ROOH \rightarrow RO\cdot + OH\cdot. \quad (1)$$

Вместе с тем Н. Н. Семеновым (4) и рядом других авторов указывается, ч образование свободных радикалов при реакции между двумя насыщенны молекулами может быть энергетически более выгодным, нежели прост мономолекулярный распад на радикалы. Это имеет место в случаях, ког по крайней мере одна из разрываемых связей не очень прочна, а образу щаяся связь обладает большой энергией диссоциации. С этой точки зрен можно было ожидать, что образование свободных радикалов из гидропер кисей — вырожденное разветвление — также происходит при бимолек лярном взаимодействии двух насыщенных молекул по схеме

$$2ROOH \rightarrow RO_2\cdot + RO\cdot + H_2O \quad (2)$$

или

$$ROOH + RH \rightarrow R\cdot + RO\cdot + H_2O, \quad (3)$$

так как энергия разрываемых связей R—H и RO—OH меньше энерг образующейся связи H—O в воде. В пользу реакции (2) говорит, наприме тот факт, что между скоростью реакции окисления и концентрацией гидр перекисей наблюдается, как правило, линейная зависимость. Если разветвление было обусловлено мономолекулярным распадом гидропер киси по реакции (1), то в этом случае скорость реакции должна бы быть пропорциональной корню квадратному из концентрации гидро рекиси.

В литературе уже высказывалось предположение о том, что при не оче малых концентрациях гидроперекиси распад ее протекает по реакции (2)

епловой эффект бимолекулярной реакции распада гидроперекисей
= —9 ккал, т.е. она на 26 ккал экзотермичнее реакции ROOH→RO·+OH·,
ля которой тепловой эффект $Q = -35$ ккал.

Представляется более вероятным, что вырожденное разветвление происходит в результате взаимодействия гидроперекисей с растворителем. епловой эффект этой реакции зависит от прочности связи R—H в молеуле углеводорода, и в ряде случаев реакция (3) может оказаться более ыгодной, чем бимолекулярное взаимодействие двух молекул гидроперекисей (тем более, что в среде окисляющегося углеводорода концентрация глеводорода значительно больше, чем концентрация гидроперекисей). ак, уже в случае *н*-декана, прочность связи C—H в котором составляет 2 ккал, тепловой эффект реакции

$$Q = Q_{H-OH} - Q_{RO-OH} - Q_{R-H} = 116 - 35 - 92 = -11 \text{ ккал},$$

. е. реакция (3) на 24 ккал экзотермичнее реакции (1). В случае же углеодородов с прочностью связи меньше 81 ккал такая реакция должна идти положительным тепловым эффектом.

В некоторых работах имеются косвенные указания на возможность бимолекулярной реакции гидроперекиси с углеводородом. В работе [2] было показано, что реакция разветвления цепей при окислении *н*-декана протекает по закону первого порядка по гидроперекиси с константой скорости $k = 6{,}8 \cdot 10^8 \exp -24800/RT$. Величина предэкспоненциального множителя значительно меньше того значения, которое можно было бы ожидать для мономолекулярной реакции распада гидроперекисей. Предположение о том, что первичный распад гидроперекиси протекает по бимолекулярному механизму, было сделано также в недавно опубликованной работе, посвященной изучению влияния растворителя на константу скорости элементарной реакции распада гидроперекиси тетралина [6].

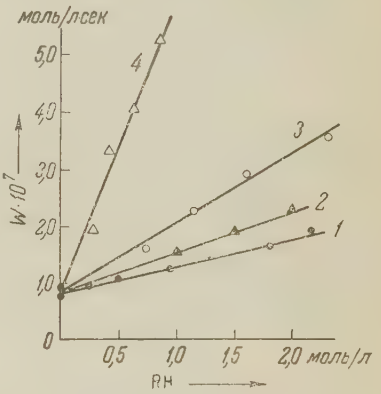


Рис. 1. Зависимость скорости разветвления от концентрации углеводорода в растворах. Хлорбензол—декан (*1*); хлорбензол — изодекан (*2*); хлорбензол — этилбензол (*3*) и хлорбензол — метилолеат (*4*). Концентрация гидроперекисей 0,03 моль/л. Температура 130°

Целью настоящей работы было выяснение механизма разветвления цепей в реакции окисления *н*-декана.

Так как реакции (1) и (3) отличаются друг от друга участием в одной з них углеводорода, то в случае, если разветвление идет по реакции (3), олжна наблюдаться зависимость скорости распада гидроперекисей от онцентрации углеводорода.

Были поставлены опыты по измерению скорости разветвления в растворах перекисей *н*-децила в хлорбензоле, выбранном в качестве инертного астворителя, и в смесях хлорбензола с *н*-деканом. Для приготовления астворов гидроперекисей в хлорбензоле гидроперекиси, полученные при кислении *н*-декана, переводились в натриевые соли, которые далее разагались серной кислотой и экстрагировались из водного слоя хлорбенолом.

Скорость разветвления цепей измерялась методом ингибиторов, опианным в работе [2], по наклону прямой расходования α-нафтола.

Концентрация α-нафтола в растворе определялась спектрофотометрически. Содержащийся в пробе α-нафтол экстрагировался дважды N NaOH и сочетался с сернокислым фенилдиазонием, интенсивность краски которого измерялась на спектрофотометре СФ-4 в максимуме оглощения образующегося азосоединения 520 мμ.

Было установлено, что распад гидроперекисей происходит и в чистом хлорбензоле (по-видимому, по реакции $ROOH \rightarrow \cdot RO + OH\cdot$).

С увеличением концентрации *н*-декана в хлорбензоле скорость распада гидроперекисей (разветвления) растет по линейному закону (рис. 1, *1*), что указывает на первый порядок реакции по углеводороду.

Таким образом, мы приходим к выводу, что разветвление цепей при окислении *н*-декана идет двумя параллельными путями (по моно- и бимолекулярному законам).

Константа скорости мономолекулярного распада, определенная из опытов по распаду гидроперекисей *н*-децила в чистом хлорбензоле, $k_1 = 0{,}28 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$. Величина константы скорости бимолекулярной реакции гидроперекисей с *н*-деканом определяется из наклона прямой *1* и оказывается равной $k_2 = 1{,}65 \cdot 10^{-6}$ моль$^{-1}\cdot$сек$^{-1}\cdot$л.

Таким образом, константа скорости разветвления, измеренная в работе([2]) является эффективной и может быть представлена как сумма констант k_1 и k_2 по уравнению $k_{эфф} = k_1 + k_2$ [RH].

Полагая, что в окисленном *н*-декане [RH] = 5,2 моль/л, и подставляя значения констант скоростей, полученные в настоящей работе, находим эффективную константу скорости реакции разветвления

$$k_{эфф} = 1{,}1 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}.$$

Это значение удовлетворительно совпадает с величиной константы скорости разветвления, измеренной в работе ([2]), $k = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$сек$^{-1}$.

Для того чтобы изучить зависимость скорости разветвления от растворителя, были проведены опыты по измерению скорости распада гидроперекисей в растворах хлорбензола с разными количествами изодекана, этилбензола и метилолеата.

Из наклона прямых *1*, *2*, *3* и *4* (рис. 1) получены следующие константы скорости бимолекулярной реакции разветвления:

	k_2 10^6 моль$^{-1}\cdot$сек$^{-1}\cdot$л
Хлорбензол — декан	1,65
Хлорбензол — изодекан	2,40
Хлорбензол — этилбензол	4,10
Хлорбензол — метилолеат	16,6

Очевидно, что значение константы скорости реакции разветвления тем больше, чем легче окисляется данный углеводород, т. е. чем меньше прочность связи CH в углеводороде (декан — 92 ккал, изодекан — 88 ккал, этилбензол — 77 ккал).

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
3 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Усп. хим., **26**, в. 4, 416 (1957). [2] Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **123**, № 1, 123 (1958). [3] З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, В. Н. Яковлева, ДАН, **131**, № 2 (1960). [4] Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики, Изд. АН СССР, 1958, стр. 391. [5] J. Bateman, Quart. Rev. **8**, 147 (1954). [6] J. R. Thomas, O. L. Harle, J. Phys. Chem., **63**, 1027 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. РОЗЕН, Л. М. ГИНДИН и И. Ф. КОПП

ТЕРМОДИНАМИКА ЭКСТРАКЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ДИССОЦИИРОВАННЫХ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

ЭКСТРАКЦИЯ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ, ХЛОРИСТЫХ КОБАЛЬТА И КАЛЬЦИЯ ИЗОАМИЛОВЫМ СПИРТОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 2 VII 1959)

Ряд экстракционных равновесий электролитов характеризуется тем, что в водной фазе соль диссоциирована, а в органической — нет, т. е. ведет себя как неэлектролит. Подробное рассмотрение таких равновесий дано в работе одного из авторов ([1]). Однако при использовании растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью, например при экстракции хлоридов спиртами, такое объяснение явно неправильно, что следует из сравнительно высокой электропроводности органической фазы (см. табл. 1).

Таблица 1

Состав водн. фазы	x_{CaCl_2}, г/л	—	—	—	—	—	—	120	240
	x_{HCl}, моль/л	—	2,6	3,9	5,5	6,3	6,6	1,2	1,75
Состав орг. фазы (изоамилов. спирт) y_{HCl}, моль/л		0,01	0,75	1,16	2,34	3,3	3,9	1,3	5,5
Электропроводность $\varkappa \cdot 10^2$, ом$^{-1}$·см$^{-1}$		10^{-3}	0,53	1,06	2,6	5,0	8,5	0,6	0,8
Вязкость, спуаз		3,5	5,0	5,9	6,3	6,6	6,1	7,5	12,0

Как видно из табл. 1, получаемый при экстракции раствор HCl в спирте имеет электропроводность, типичную для растворов электролитов, т. е. происходит диссоциация HCl в органической фазе. Выясним, как это сказывается на экстракционных равновесиях. Используем закон распределения

$$a_o / a_в = k; \quad a_o = k a_в, \tag{1}$$

где $a_в$ и a_o — активности экстрагируемого вещества в водной и органической фазах, k — константа распределения. Для соляной кислоты $a_в = (H^+)_o (Cl^-)_в \gamma^2_{\pm в}$, где $\gamma_{\pm в}$ — средний коэффициент активности, скобки означают моляльные концентрации. В органической фазе в отсутствие диссоциации $a_o = (HCl)_o \gamma_o$; при наличии диссоциации $a_o = (H^+)_o (Cl^-)_o \gamma^2_{\pm o}$. Если экстракция сопровождается гидратацией m молекулами воды и сольватацией n молекулами растворителя S, то при отсутствии диссоциации $a'_o = a_o / S^n a^m_{H_2O}$, при наличии диссоциации $a'_o = a_o / a^m_{H_2O}$. Подставляя в уравнение (1), обозначая $(HCl)_в = x$, $(HCl)_o = y$ и замечая, что в отсутствие высаливателей $(H^+)_в = (Cl^-)_в = x$, $(H^+)_o = (Cl^-)_o = y$, найдем, что при наличии диссоциации в органической фазе

$$(H^+)_o (Cl^-)_o = k (H^+)_в (Cl^-)_в \gamma^2_{\pm в} a^m_{H_2O} / \gamma^2_{\pm o}; \quad y = \sqrt{k} x \gamma_{\pm в} a^{m/2}_{H_2O} / \gamma_{\pm o}. \tag{2}$$

Если диссоциация в органической фазе отсутствует, то

$$(HCl)_o = k (H^+)_в (Cl^-)_в \gamma^2_{\pm в} S^n a^m_{H_2O} / \gamma_o; \quad y = k x^2 \gamma^2_{\pm в} S^n a^m_{H_2O} / \gamma_o. \tag{3}$$

Сопоставим уравнение (2) с экспериментом ([2]). Коэффициент активности $\gamma_{\pm 0}$ раствора HCl в изоамиловом спирте по данным ([4]) резко уменьшается в интервале концентраций от 0 до 0,1 моль/л, а при $x > 0{,}2$ моль/л меняется слабо, так что можно принять $\gamma_{\pm 0} = 0{,}05 = \text{const}$. Тогда, если гидратация отсутствует, $m = 0$, уравнение (2) предсказывает линейную зависимость y от $x\gamma_{\pm в}$, что, однако, не вполне согласуется с опытом (рис. 1, *2*; $\gamma_{\pm в}$ и a_{H_2O} взяты из ([3])). Если же учесть гидратацию, положив $m = 4$ (по изменению объемов фаз найдено $m = 4$, титрованием по Фишеру $m = 3{,}5$), то уравнение (2) хорошо передает экспериментальные данные (рис. 1, *3*); при $\gamma_{\pm 0} = 0{,}05$ и x в молях на

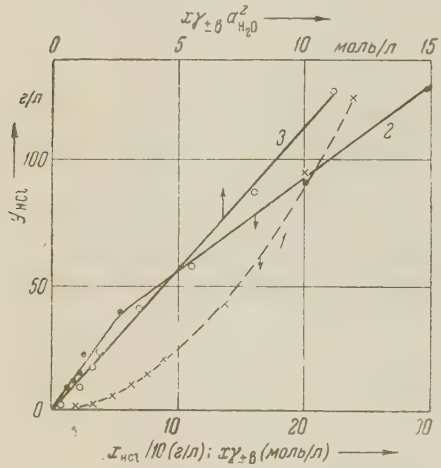


Рис. 1. Распределение соляной кислоты между водой и изоамиловым спиртом. *1* — зависимость y от x; *2* — зависимость y от $x\gamma_{\pm в}$; *3* — зависимость y от $x\gamma_{\pm в} a^2_{H_2O}$

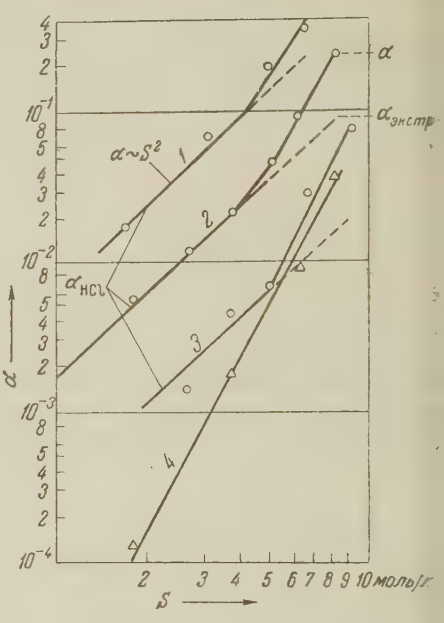


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения HCl (*1*, *2*, *3*) и $CaCl_2$ (*4*) от концентрации изоамилового спирта S при разбавлении бензолом. *1* — $x_{HCl} = 4{,}2$ моль/л; *2* — 2,6 моль/л; *3* — 0,75 моль/л. $S = S_0 - 2y_{HCl}$ или $S = S_0 - 4y_{Ca}$; S_0 = моль/л

килограмм найдем $k = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ *. Таким образом, экстракционные равновесия соляной кислоты удовлетворительно объясняются в предположении, что она диссоциирована в органической фазе и экстрагируется совместно с 4 молекулами воды ($m = 4$).

Однако и уравнение (3), основанное на предположении об экстракции недиссоциированной кислоты, может быть приведено в приблизительное соответствие с экспериментальными данными, если предположить, что молекулы HCl сольватируются 2 молекулами спирта. Непосредственная проверка зависимости коэффициента распределения α_{HCl} от концентрации свободного спирта методом разбавления бензолом (рис. 2) показала, что при сильном разбавлении действительно $\alpha \sim S^2$ (для $CaCl_2$ $\alpha \sim S^4$, $n = 4$). Таким образом, основное возражение против этого механизма — высокая электропроводность органической фазы. Однако при больших разбавлениях оно отпадает, так как $\varkappa$ резко падает с разбавлением (при $x_{HCl} = 150$ г/л

* Эту величину следует сопоставить с рассчитанной по нулевому коэффициенту активности ионов γ_0 ([4]), приводящему неводный раствор к единому стандартному состоянию с водным, так что $a_0\gamma_0^2 = a_в$ и $k = 1/\gamma_0^2$. Найдем $\lg k = -3{,}6$ вместо $-2 \lg \gamma_0 = -6$ по ([4]). Различие связано, вероятно, с экстракцией HCl совместно с водой и уменьшением $\Delta G_{сольв}$ (уравнение (6)).

содержании спирта 100; 70; 40 и 30% получаем соответственно $\varkappa \cdot 10^2 =$ $= 1{,}34$; 0,27; 0,016; 0,008 $ом^{-1} \cdot см^{-1}$). Таким образом, при достаточном разбавлении спирта бензолом (диэлектрическая проницаемость ≈ 2) диэлектрическая проницаемость падает и экстрагируется недиссоциированная кислота. Этот механизм возможен и при экстракции чистым спиртом (если грубо оценить долю HCl, экстрагированной в виде недиссоциированных молекул, экстраполяцией коэффициентов распределения при больших разбавлениях к высоким концентрациям спирта, найдем, что эта доля составляет $\sim \alpha_{экстрап}/\alpha$ (≈ 20—25%), но в уравнении (2) она автоматически учитывается коэффициентами активности $\gamma_{\pm o}$).

Распределение хлористых кальция, кобальта и никеля также можно интерпретировать в предположении о диссоциации в органической фазе, т. е. полагая $\{Me^{2+} + 2Cl^-\}_в \rightleftarrows \{Me^{2+} + 2Cl^-\}_o$.

$$(Me^{2+})_o (Cl^-)_o^2 \gamma_{\pm o}^3 = k_{Me} (Me^{2+})_в (Cl^-)_в^2 \gamma_{\pm в}^3. \quad (4)$$

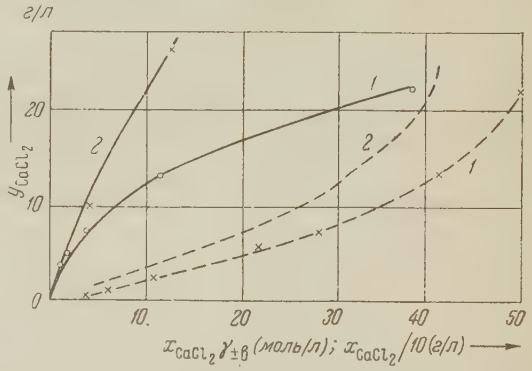


Рис. 3. Распределение $CaCl_2$ между водой и спиртами. Пунктир — зависимость y от x, сплошные линии — зависимость y от $x\gamma_{\pm в}$; *1* — изоамиловый спирт, *2* — бутиловый спирт

Если распределяется лишь одна соль с концентрацией в водной фазе x и в органической y, то $(Me^{2+})_o = (Cl^-)_o = y$, и

$$y = k_{Me}^{1/3} x \gamma_{\pm в}/\gamma_{\pm o}; \quad \alpha = y/x = k^{1/3} \gamma_{\pm в}/\gamma_{\pm o}. \quad (5)$$

Проверка уравнения (5) для хлористого кальция по данным [2] показана на рис. 3. Как видно из рис. 3, имеет место значительное отклонение от уравнения (5); возможно, в уравнение следует ввести снижающий множитель, учитывающий гидратацию (достаточно принять $m = 6$). На рис. 3 нанесены также данные по экстракции $CaCl_2$ бутиловым спиртом. Как видно из сопоставления кривых, бутиловый спирт, имеющий большее отношение кислорода к углероду и более высокую диэлектрическую проницаемость, является более эффективным экстрагентом. Это вытекает из теоретического уравнения для константы равновесия электролит — электролит, которое можно вывести, используя расчет энергии гидратации по [5] *.

$$RT \ln k = -\Delta G_{гидр} \approx 0{,}5 e^2 N (1/D_{H_2O} - 1/D_{спирт}) \sum z_i^2/r_i + \Delta G_{сольв}, \quad (6)$$

где D — диэлектрическая проницаемость; z_i и r_i — заряд и радиус сольватированных ионов. Для двух спиртов $\ln k_{бут}/k_{ам} \sim (1/D_{ам} - 1/D_{бут}) > 0$ и $k_{ам} < k_{бут}$. При переходе к высшим спиртам диэлектрическая проницаемость и, следовательно, $k_{сп}$ снижаются, т. е. экстракционные свойства ухудшаются.

Проверим теперь уравнение (5) в случае кобальта и никеля. По данным [6] (экстракция $CoCl_2$ и $NiCl_2$ каприловым спиртом) $\lg \alpha_{Co,Ni} = ax - b$, где $a = 0{,}088$, $b = 5{,}8$; x — в весовых процентах. Можно показать, что для $CoCl_2$ и $NiCl_2$ при высоких концентрациях логарифм коэффициента активности линейно зависит от концентрации $\lg \gamma_{\pm в} = a_1 x - b_1$, и из (5) следует $\lg \alpha = a_1 x - b_1 + \lg k^{1/3}/\gamma_0$, что качественно согласуется с дан-

* $G_{сольв}$ — свободная энергия образования сольватной оболочки ($\Delta G_{сольв} \approx \approx zeN (n_{сп} \mu_{сп} - n_{H_2O} \mu_{H_2O})/r^2) - T\Delta S_{сольв}$.

ными ([6]). Однако количественное совпадение недостаточное (по наклону кривой $\lg \gamma_{NiCl_2} = f(x)$ найдено $a_1 = 0{,}04$ вместо $a_1 = 0{,}088$). Возможно, что ввиду низкой диэлектрической проницаемости каприлового спирта $CoCl_2$ диссоциирует только на $CoCl^+$ и Cl^-, так что $a_o = y^2\gamma^2_{\pm оэф}$. Тогда $y = k^{1/2}(x\gamma_{\pm в})^{3/2}/\gamma_0$ и $\lg \alpha = (1{,}5\,a_1 x + 0{,}5 \lg x) + \lg k^{1/2}\ \gamma_0 - 1{,}5\,b_1$. При $x > 20\%$ член в скобках $\approx 0{,}08\,x$, т. е. $a = 0{,}08$, что близко к результатам ([6]).

При экстракции изоамиловым спиртом HCl в присутствии больших количеств $CaCl_2$ было найдено ([2]), что $y_{HCl} = k_1\sqrt{x_{HCl}}$. Покажем, что это вытекает из уравнения (2). Учтем, что $CaCl_2$ экстрагируется значительно слабее, чем HCl, и можно допустить, что концентрация хлор-иона в органической фазе определяется только экстракцией HCl, т. е. $(H^+)_o = (Cl^-)_o = y_{HCl}$. В водной же фазе $(H^+)_в = x_{HCl}$, $(Cl^-)_в = x_{HCl} + 2x_{Ca}$. Подставляя значения концентраций ионов в (2), получим

$$y_{HCl} = \sqrt{k}\,(\sqrt{x_{HCl} + 2x_{Ca}}\,\gamma_{\pm в}\,a^{m/2}_{H_2O}/\gamma_{\pm o})\sqrt{x_{HCl}} = \sqrt{k}B\sqrt{x_{HCl}} \approx k_1\sqrt{x_{HCl}}, \quad (7)$$

поскольку $x_{Ca} = \text{const} \approx 5$ моль/л $\gg x_{HCl}$ и, следовательно, $B \approx \text{const}$. В случае распределения хлористого кобальта в присутствии $CaCl_2$ надо совместно решить уравнения распределения (4) для Co и Ca; разделив первое на второе, получим

$$\beta_{Co/Ca} = \alpha_{Co}/\alpha_{Ca} = k_{Co}/k_{Ca} = \text{const}. \quad (8)$$

Как указано в нашей работе ([7]), $\beta_{Co/Ca} = 5 = \text{const}$. Таким образом, этот результат весьма просто объясняется, причем $k_{Co} = 5\,k_{Ca}$ ($k_{Co} > k_{Ca}$, вероятно, потому, что $r_{Co} < r_{Ca}$). В случае экстракции $CoCl_2$ из водной фазы, содержащей HCl, необходимо решать совместно уравнения (4) и (2). Деля первое на квадрат второго, найдем *

$$k^2_{HCl}/k_{Co}\gamma_o = \alpha^2_{HCl}/\alpha_{Co}\gamma_{\pm в} = a^{2m}_{H_2O} = A = \text{const}. \quad (9)$$

Проверка показала, что при $x_{HCl} = 0{,}16 \div 7$ моль/л, $x_{Co} = 19 \div 50$ г/л $A = 20 \pm 2 = \text{const}$.

Значительное возрастание коэффициента распределения кобальта и коэффициента разделения $\beta_{Co/Ni}$ при одновременном введении HCl и $CaCl_2$ ([7]) можно объяснить переходом к экстракции анионного комплекса $CoCl^{2-}_4$, ответственного за окрашивание раствора в синий цвет. В заключение отметим, что рассмотренный класс равновесий ограничен растворителями с высокой диэлектрической проницаемостью. При низких диэлектрических проницаемостях диссоциация в органической фазе невозможна, так как $k_{acc} \sim D^{-3}$.

Авторы выражают благодарность А. П. Иложеву и Т. А. Слепян за измерения электропроводности и зависимости распределения от концентрации спирта.

Норильский горнометаллургический комбинат
им. А. П. Завенягина

Поступило
27 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. М. Розен, Атомная энергия, **2**, в. 5, 445 (1957). [2] Л. М. Гиндин, А. М. Розен и др., Журн. неорг. хим., № 1 (1960). [3] R. Robinson, R. Stokes, Electrolyte Solutions, London, 1956. [4] Н. А. Измайлов, ЖФХ, **30**, 2164 (1956); **31**, 2169 (1957). [5] Д. Бернал, Р. Фаулер, УФН, **14**, 586 (1934). [6] L. Garwin, A. Hixon, Ind. Eng. Chem., **41**, 2298 (1949). [7] Л. М. Гиндин, И. Ф. Копп и др., Журн. неорг. хим., № 1 (1960).

* Выражения (8), (9) получаются и при неполноте или отсутствии диссоциации.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. Ф. БЕЛЯЕВ и С. Ф. МАЗНЕВ

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ДЫМНОГО ПОРОХА ОТ ДАВЛЕНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 12 XI 1959)

Зависимость скорости горения от давления порохов и в.в. принято писывать ([1]) формулой

$$u = A + bp^{\nu},$$

де u(см/сек) — линейная скорость горения (скорость распространения ламени); P (ата) — абсолютное давление, при котором горит порох; ν, A — константы (для данного пороха). Для большинства порохов и в. в. начение ν заключено в пределах 0,5÷1,0. Для дымного пороха обычно екомендуют значения 0,20÷0,30, что трудно объяснить из общих теоре-ических соображений ([1,2]). Дымный порох является механической смесью; го обычный весовой состав: 15% древесного угля, 75% KNO_3, 10% серы ([3]).

Мы определили зависимость скорости горения от давления для следую-их смесей:

1. 15% древесного угля; 85% KNO_3 (порох без серы).
2. Дымный порох собственного изготовления (обычного состава).
3. Дымный порох заводского изготовления.

Все смеси прессовали в виде цилиндриков ($d = 4$ мм; в контрольных ытах $d = 3$ мм и $d = 6$ мм) при истинном давлении прессования 4000 атм., го обеспечивало плотность 1,75 г/см^3.

Опыты проводились в широком диапазоне изменения давлений от 0,1 о 125 ата. Цилиндрики сжигали в замкнутой бомбе ([4]) (при давлениях ниже ата — под колоколом). Перед проведением опыта бомбу наполняли азо-ом до нужного давления; изменение давления при горении было несуще-твенным. Фактически мы работали с устройством, обычно называемым омбой постоянного давления. Скорость горения (скорость распространения ламени) определяли оптическим методом ([1,5]) (фоторегистр), а также про-тейшим электрическим устройством по замыканию пламенем искровых ромежутков, фиксируемому осциллографом. На боковую поверхность илиндриков наносился тонкий слой покрытия, предохраняющего от рас-ространения пламени по поверхности.

Перейдем к результатам опытов. Подчеркнем с самого начала, что при ≃5 ата характер кривой $u(p)$ пороха меняется. Рассмотрим поэтому сна-ала зависимость в интервале p от 5 до 125 ата, т. е. при сравнительно ольших давлениях, а затем при $p<5$ ата.

При обработке экспериментальных результатов при $p>5$ ата установ-ены следующие зависимости.

1. Смесь угля и селитры без серы

$$u = 0{,}195\ p^{0{,}5}. \qquad (1)$$

2. Дымный порох собственного изготовления

$$u = 0{,}9 + 0{,}19\ p^{0{,}5}. \qquad (2)$$

3. Дымный порох заводского изготовления

$$u = 1{,}5 + 0{,}2\ p^{0{,}47}. \qquad (3)$$

Зависимости (1), (2) и (3) нанесены на рис. 1 (сплошные линии); точки— экспериментальные результаты. Каждая экспериментальная точка — это среднее из 2, 3 и большего числа измерений. Экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на кривые, соответствующие принятым нами зависимостям, особенно для пороха 3, для которого измерения были проведены с использованием электрического метода регистрации. Судя по данным Вьеля ([3]), зависимость для этого пороха может быть использована и

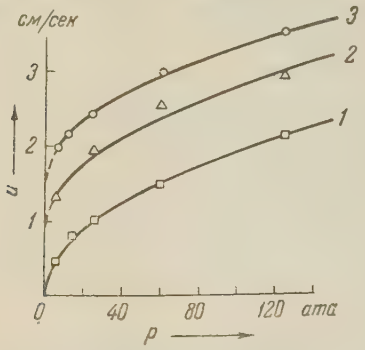


Рис. 1. Зависимость скорости горения смесей от давления в интервале 0—125 ата

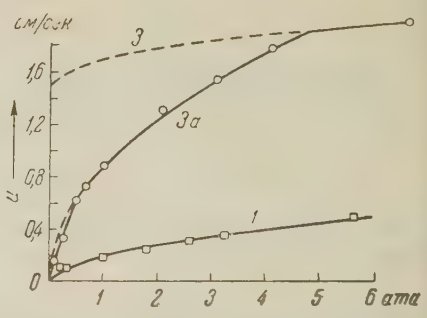


Рис. 2. Зависимость скорости горения смесей от давления в интервале 0—7 ата

при больших давлениях. Так, при $p = 1500$ ата формула (3) дает $u =$ $= 7{,}3$ см/сек, по данным Вьеля $u = 8$ см/сек; при $p = 2500$ ата формула (3) дает $u = 10$ см/сек, по данным Вьеля $u = 10{,}8$ см/сек.

Из результатов, полученных при $p<5$ ата, мы приведем данные лишь для смеси 1 и пороха 3 (отметим, что для порохов 2 и 3 зависимости близки). Обработка экспериментальных результатов показала, что при $p<5$ ата для смеси 1 выполняется прежняя зависимость (1); для смеси же 3 справедлива иная формула

$$u = 0{,}88\ p^{0.5}. \qquad (3а)$$

На рис. 2 нанесены кривые (1) и (3а), а также кривая (3) (пунктиром) и экспериментальные точки.

Очевидно, что при $p \simeq 5$ ата кривая зависимости скорости горения от давления для пороха 3 (так же как и для пороха 2) претерпевает излом (переход от кривой 3а к кривой 3).

Интересно отметить, что при $p<0{,}5$ ата зависимость скорости горения от давления является линейной, что может быть как результатом характера кинетики, так и результатом систематической ошибки.

Порох 3 отличается от смеси 1 наличием серы и более интенсивным измельчением и смешением компонент. Наличие серы важнее: порох 2 готовился теми же приемами, что и смесь 1, однако по своим свойствам, вследствие наличия серы, был значительно ближе к пороху 3, чем к смеси 1.

Отметим, что у всех изученных нами смесей во всех диапазонах давлений ν практически одинаково и равно $\sim 0{,}5$.

При $p<5$ ата коэффициент b в зависимости u от p для пороха с серой несколько раз больше, чем для смеси 1 без серы. Это соответствует тому, что при $p<5$ ата скорость горения дымного пороха с серой в несколько раз выше скорости горения смеси без серы; очевидно, наличие серы приводит к дополнительной быстрой реакции, существенно увеличивающей скорость горения. При давлении $p>5$ ата картина несколько меняется: при повышении давления скорость горения дымного пороха с серой возрастает по тому же закону, что и смеси без серы, а наличие серы сказывается в том, что скорость горения пороха с серой больше скорости горения пороха без серы на постоянное слагаемое. Можно предположить, что по достижении давления 5 ата дальнейшее ускорение процесса, связанное с наличием

ры, отсутствует, но уже достигнутое повышение скорости сохраняется, о отражается появлением в зависимости u от p постоянного слагаемого A.

Теперь мы можем формально объяснить причину чрезмерно низкого значе- я ν, рекомендуемого для дымного пороха. Если пытаться описать зависимость орости горения от давления единой формулой вида $u = b_1 p^{\nu_1}$ во всем диа- зоне значений p, то для такого грубого приближения приходится взять лое значение ν_1, равное 0,3—0,2. Как мы показали, следует для области <5 ата и области $p>5$ ата брать различные зависимости, и обработка полу- нных нами экспериментальных результатов дает во всем интервале дав- ний практически $\nu = 0{,}5$.

К. К. Андреев ([1]) отметил для бикфордова шнура перелом на кривой p) при давлении 2—4 ата; но К. К. Андреев не имел данных о поведении роха без серы, проанализировал полученные результаты недостаточно и ишел к выводу, что значение ν при больших давлениях уменьшается до 24.

Исследованный нами дымный порох в настоящее время применяется айне ограниченно. Однако в технике, судя по литературным данным, е шире начинают применять смесевые пороха на базе перхлоратов, ам- ачной селитры и т. д. Эти пороха, существенно отличаясь по свойствам дымного пороха, однако, также представляют собой механические смеси ислителя и горючей связки. Возможно, что для некоторых из таких сме- й скорость горения возрастает пропорционально $p^{0,5}$, так же как это уста- влено для смеси 1 без серы.

Если при попытке описать зависимость скорости горения смесевых по- хов от давления формулой $u = bp^{\nu}$ будет получено малое значение $\nu<0{,}5$, следует внимательно проследить за ходом кривой: не исключено изме- ние характера зависимости, наличие перелома, так же как это наблюда- ся у дымного пороха. Наконец, если будет получено значение $\nu = 0{,}6$— — промежуточное между 0,5 и 1,0, то не исключено, что в действитель- сти при некотором давлении также происходит изменение характера висимости $u(p)$, например, переход от пропорциональности $p^{0,5}$ к линей- й зависимости от p или наоборот. Таких переходов для дымного пороха т, но в общем случае они также могут наблюдаться и действительно об- ружены для некоторых систем.

Во всяком случае, при исследовании зависимости скорости горения щных смесевых порохов от давления нужно учитывать результаты опы- в с дымным порохом, которые показывают, что характер $u(p)$ с измене- ем давления может существенно измениться и что для некоторых систем ытка применить одну и ту же зависимость в широком интервале давле- й принципиально неправильна.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
12 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. К. Андреев, Термическое разложение и горение в.в., М., 1957. . Б. Зельдович, ЖЭТФ, 12, 498 (1942). [3] П. А. Шиллинг, Курс дым- порохов, 1940. [4] А. Ф. Беляев, А. И. Коротков, Сборн. Физика взрыва, 1, 1952, стр. 285. [5] А. Ф. Беляев, А. Е. Беляева, ЖФХ, 20, в. 11, 1381 6).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Т. И. ГУДКОВА, Л. А. КОЗАРОВИЦКИЙ и Н. В. МИХАЙЛОВ

ВЛИЯНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕЧАТНЫХ КРАСОК НА ИХ ПОВЕДЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ ПЕЧАТАНИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 2 XI 1959)

Особенности реологических исследований печатных красок как высоко-концентрированных структурированных суспензий заключаются в том, что эти системы многообразны по реологическим свойствам (от высоко-структурированных паст до вязкотекучих жидкостей); и в процессе печатания они испытывают резкие перепады напряжения и градиентов скорости.

В первой стадии процесса, начиная с распределения краски в красочной системе и нанесения ее на печатную форму и кончая разделением слоя краски между формой и бумагой в момент получения отпечатка, краска испытывает высокие скорости деформации, достигающие 10^4 сек$^{-1}$. Во второй стадии, начиная со спада давления и начала разделения тонкого слоя между отпечатком и формой, в краске происходит резкий спад напряжений и скорости деформации. В процессе закрепления краски на оттиске и впитывания или испарения части связующего вещества происходит повышение концентрации пигмента в тонком слое краски на поверхности отпечатка и быстрое нарастание эффективной вязкости вплоть до образования твердой пленки. В прежних работах по реологии печатных красок структурно-механические их свойства изучались главным образом в области неразрушенной или не предельно разрушенной структуры ([1-6]).

Получаемые при этом характеристики эффективной вязкости красок при произвольно выбранных градиентах скорости не позволяли надежно судить об их поведении в красочной системе и в собственно печатном процессе. Для предопределения поведения краски в отдельных стадиях печатного процесса должны быть изучены ее реологические свойства в широком интервале градиентов скорости и напряжений путем снятия полной реологической кривой: напряжение сдвига P — скорость деформации $\dot{\varepsilon}$.

Полные реологические кривые получены нами впервые для серии образцов печатных красок при измерении вязкости на двух приборах: приборе типа Вейлера — Ребиндера с вертикально-смещающейся пластинкой в плоском зазоре ([7]) и сельсинном ротационном эластовискозиметре НИИ-20 ([8]); в первом приборе получены участки кривых $\dot{\varepsilon}(P)$ постоянной вязкости неразрушенной структуры (η_0) в условиях $P = \text{const}$. На втором приборе получены участки кривых, соответствующие всему набору эффективных вязкостей и минимальной вязкости предельно разрушенной структуры ($\eta_{мин}$) в условиях $\dot{\varepsilon} = \text{const}$ ([9]).

Для снятия полных реологических кривых и сопоставления реологических свойств красок с поведением их в печатном процессе были взяты краски, отличные по степени и характеру структурирования, а также по кинетике нарастания прочности структуры.

На рис. 1 и 2 приведены полные кривые течения $P(\dot{\varepsilon})$ и зависимости эффективной вязкости от напряжения $\lg\eta(\lg P)$ для трех из исследованных красок. Графики (рис. 1 и 2) включают кривые для двух производственных красок № 53 и 54 и модельной краски № 4 *.

* Краска № 53 состоит из пигментов сажи и милори, затертых на смеси полимеризованных льняно-масляных олиф; № 54 — из сажи, лаковой подцветки и алкидной олифы № 4 из пигмента милори и слабо уплотненной (полимеризованной) олифы в объемном соотношении 1 : 1.

Для предельного разрушения структуры первых двух красок и полу-
ия значений постоянной минимальной вязкости $\eta_{мин}$ пришлось приме-
ть значительные градиенты скорости, равные 1300 (для краски № 54)
1700 сек$^{-1}$ (для краски № 53). Различия между этими красками заклю-
отся в том, что краска № 54 обладает меньшим значением η_0 и большим
ачением $\eta_{мин}$, чем у краски № 53.
орость структурирования послед-
й выше (структура ее восстанав-
вается в течение опыта).
Эти графики наглядно показы-
от также значение выбора гра-
ента скорости для однозначной
рактеристики вязкости печат-
х красок и недостаточность ме-
да характеристики реологических
йств структурированных сис-
при заданном напряжении
произвольных градиентах ско-
сти, т. е. при различной степени
врушения структуры.
При напряжении, например,
10^4 дин/см^2 краски № 53 и № 54
ют одинаковые градиенты ско-
сти, равные 130 сек$^{-1}$, и соответ-
енно равные эффективные вязко-
$\eta^* = 536$ пуаз *, значительно
льшие, чем вязкость милори.
и напряжении $2{,}9 \cdot 10^5$ дин/см^2,
ответствующем критическому
адиенту скорости $\dot{\varepsilon}_m$ для краски
54, равному, как уже указы-
лось, 1300 сек$^{-1}$, вязкость неструк-
рированной милори не изменяет-
оставаясь равной 133 пуазам,
зкость сильно структурирован-
й краски № 53 резко падает

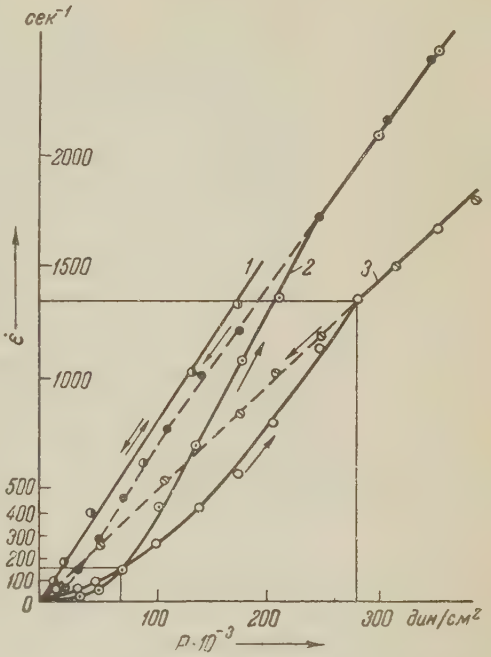


Рис. 1. Полные реологические кривые красок: *1* — модельная краска № 4; *2* — краска № 53; *3* — краска № 54. Сплошные линии — восходящие, пунктирные — нисходящие ветви кривых

ледствие почти предельного разрушения структуры и становится
зкой к вязкости милори; $\eta_{мин}$ для краски № 53 = 144 пуаз, а вязкость
аски № 54 становится равной 212 пуаз.
Различия в реологических свойствах красок, вызванные разным харак-
ом их структуры, явно сказываются на поведении этих красок в отдель-
х стадиях печатного процесса.
Наблюдая поведение красок в процессе поступления их из красочного
ика в красочную систему, мы установили, что сильно структурирован-
е краски с резким перепадом значений постоянных вязкостей в узком
тервале напряжений при условии быстрого восстановления структуры
зывают значительные затруднения в процессе питания красочной сис-
ы из-за неравномерности поступления ее на питающие валики. Сразу
ле перемешивания краски в красочном ящике и разрушения ее струк-
ы, заданное количество краски нормально переходит на вращающий-
в ящике питающий валик (дуктор). При значительном упрочнении струк-
ы краски поворот дуктора приводит к резкому перепаду скорости де-
ормации на границе между ее слоями, находящимися вблизи дукто-
и в остальной массе краски. Высокие градиенты скорости в слоях
изи дуктора вызывают в них разрушение структуры краски, остальная

* См. тонкие линии (рис. 1), пересекающие оси координат.

же масса ее испытывает только упругие сдвиги, что приводит к разрыв между этими слоями. По мере расходования слоя краски вблизи дуктор питание системы ослабевает, отпечат ки становятся серыми. Такое поведе ние обнаруживает краска типа № 53 перепад вязкостей которой $\eta_0/\eta_{мин}$ равен $2{,}1 \cdot 10^6$ в интервале напряже ний 10^3— $2{,}4 \cdot 10^5$ дин/см^2.

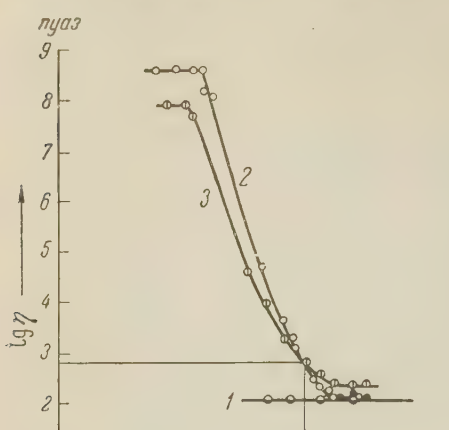


Рис. 2. Изменение вязкости от напряжения сдвига: *1* — модельная краска № 4; *2* — краска № 53; *3* — краска № 54

Количество этой краски, посту пающее на дукторный цилиндр, за метно убывает уже через 30—4 мин. Менее структурированная кра ска типа № 54, для восстановлени структуры которой после ее разру шения требуется больше времени обеспечивает нормальное питание кра сочной системы в течение 2 час. не прерывного печатания. Нормальное питание обеспечивают краски неструк турированные (типа № 4) или с жид кообразной тиксотропной структуро при весьма медленном восстановле нии ее после разрушения.

В процессе раската краски меж ду валиками красочной системы про исходит одновременно и возвратно поступательное осевое смещение их Это смещение вызывает, по нашим подсчетам, градиенты скорости в сло краски порядка 10^4 сек$^{-1}$ и приводит заведомо к предельному разру шению структуры краски.

Высокие градиенты скорости и большая вязкость краски приводят к саморазогреву ее. Температура краски на быстроходных машинах, например, повышается на 20—30° в сравнении с температурой окружающего воздуха, поэтому действительная вязкость предельно разрушенной структуры краски в печатной машине оказывается много ниже, чем при обычных лабораторных измерениях. Температурная зависимость вязкости нами исследована на опытном образце краски для быстроходных машин.

Полные реологические кривые для этой краски в пределах температур 20—80° приведены на рис. 3.

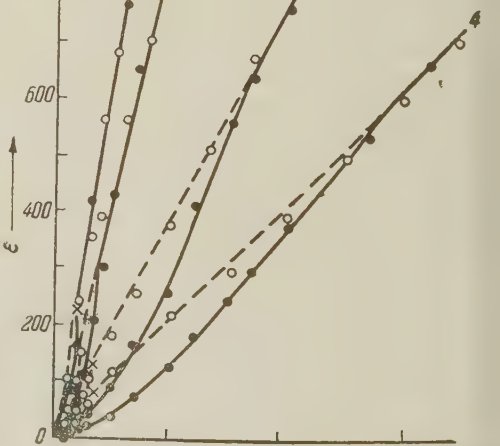


Рис. 3. Полные реологические кривые для производственной краски при различных температурах: *1* — при 80°; *2* — при 50°; *3* — при 30°; *4* — при 20°

Как видно из рисунка, наиболее резкое падение минимальной вязкости $\eta_{мин}$ наблюдается при изменении температуры от 20 до 50°, т.е. в интервале рабочих температур, имеющих место в печатной машине. Увеличение температуры на 30° (от 20 до 50°) приводит к падению $\eta_{мин}$ почт в пять раз. Изменяется также и характер реологических кривых. С повы

ением температуры резко падает напряжение, при котором достигается едельное разрушение структуры (более чем в 11 раз при повышении t 20 до 80°). При более высокой температуре ускоряется процесс руктурирования. Таким образом, для характеристики реологических ойств краски и оценки поведения ее в раскатной системе необходимо ать не только степень разрушения ее структуры, но и температуру аски в процессе раската.

Перенос краски с печатной формы на бумагу, т. е. момент получе-ия отпечатка—решающая стадия печатного процесса, и в этой ста-и краска испытывает резкий перепад напряжений с предельным зрушением структуры в момент начала контакта краски с бумагой.

При исследовании связи между вязкостью краски, определенной при оизвольно выбранном градиенте скорости, и константами ее переноса с рмы на бумагу многим авторам не удавалось установить определенной висимости. Неопределенность результатов, по-видимому, объясняется м, что вязкость красок, применявшихся для исследования, в том числе красок структурированных, определя-ась при невысоких градиентах скорости, ачительно более низких, чем те, кото-ые имеют место при переносе краски с рмы на бумагу в процессе печатания.

Константами переноса служат коэффи-иент переноса ($K_п$), характеризующийся тношением количества краски, пере-есенной на отпечаток, к первона-альному количеству ее на форме, и оэффициент насыщения ($K_н$), харак-еризующийся отношением количества раски, перешедшего на бумагу при дан-ой толщине ее на форме, к количеству раски, воспринятому бумагой в точке, со-ветствующей максимуму переноса.

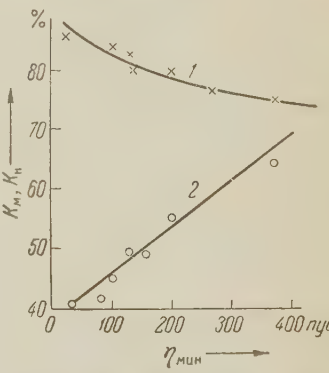


Рис. 4. Зависимость коэффициента переноса в точке максимума и коэффициента насыщения от вязкости предельно разрушенной структуры краски: 1 — $K_м(\eta_{мин})$; 2 — $K_н(\eta_{мин})$

В нашей работе была изучена зависи-ость констант переноса от вязкости пре-ельно разрушенной структуры краски. анные исследований приведены на рис. 4. з рис. 4 видно, что с повышением вязкости красок коэффициент переноса адает, т. е. чем вязче краска, тем меньшая доля от первоначально взятой раски переносится на бумагу, больше остается на форме. Коэффициент на-ыщения растет с увеличением вязкости, т. е. чем больше вязкость, тем еньше краски требуется при заданной рабочей толщине ее на форме для асыщения бумаги. Это, очевидно, объясняется тем, что высоковязкие кра-ки не заполняют малые неровности поверхности бумаги. Таким образом, нтервал значения постоянных вязкостей η_0 и $\eta_{мин}$, напряжений, при отором они достигаются, и кинетика упрочнения разрушенной структуры раски являются основными характеристиками для суждения о зависи-ости между вязкостью краски и ее поведением в печатном процессе.

Московский
полиграфический институт

Поступило
20 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. П. Воларович, Тр. НИИ Огиза, 5 (1937). [2] Л. А. Козаровицкий, Я. Шалыт, Колл. журн., 15, 6 (1953). [3] Т. Н. Малова, Исследование влияния руктурирования черных иллюстрационных красок на их поведение в процессе печатания, 954. [4] Б. Н. Шахкелдян, Колл. журн., 18, 111 (1956); Колл., журн., 18, 242 956). [5] A. Voet, Am. Ink. Maker, 34 (2), 73; 34 (4), 75 (1956). [6] А. А. Трапезни-ов, Т. Т. Шалопалкина, Колл. журн., 19, 232 (1957). [7] С. Я. Вейлер, . А. Ребиндер, ДАН, 49, 354 (1945); С. Я. Вейлер, Зав. лаб., 14, 4, 432 (1948). Н. В. Михайлов, Новые строительные характеристики битумов и цементов по струк-урно-механическим свойствам, Диссертация, 1955. [9] Л. А. Абдурагимова, . А. Ребиндер, Н. Н. Серб-Сербина, Колл. журн., 17, 184 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. С. МИКУЛИНСКИЙ и Г. Н. КОЖЕВНИКОВ

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ И КАЛИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СОДЫ И ПОТАША УГЛЕРОДОМ В ВАКУУМЕ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 13 XI 1959)

В последние годы на основе выполненных работ в лабораторном и полу промышленном масштабах показана экономичность получения в вакуум Na и K восстановлением их хлоридов карбидом кальция (1) или ферроси лицием (2). С нашей точки зрения, можно достигнуть дальнейшего снижени стоимости K и Na, если получать щелочные металлы взаимодействием их сернокислых и углекислых солей с более дешевым восстановителем — угле родом.

Термодинамические расчеты реакций восстановления соды и поташа углеродом показали, что равновесное давление продуктов реакции дос тигает атмосферного при сравнительно низких температурах 1000—1100° а давления в 1 мм рт. ст.— при 700° С. Литературные сведения по получе нию щелочных металлов таким способом ограничиваются только патен тами. Поисковые опыты, из которых вытекает возможность восстановлени поташа углеродом в присутствии окиси кальция и без нее с высоким выходами, выполнены в Уральском научно-исследовательском химическом институте Микулинским, Селянским и Успенской. Однако опубликованных экспериментальных данных с указанием возможности получения натри и оптимальных условий восстановления их соединений щелочных металло углеродом не имеется. Более того, господствует мнение, что при восстанов лении углеродом металлов: калия, натрий, магния и др., ввиду образова ния смеси их паров и окиси углерода и смещения равновесия при их ох лаждении в конденсаторе, металлы в значительной степени или полностью оседают в виде окислов (3).

Чтобы предотвратить взаимодействие продуктов реакции в газовой фазе, Шван и Кендаль (4) предложили конденсировать натрий в расплав ленной гидроокиси натрия или соде, а Коник, Мак-Файл и Кирк (5) — полученные пары натрий конденсировать интенсивным охлаждением спла вом свинца, содержащим 5—15% натрия при 400°. Позднее Дейруп и Кнокс (6) рекомендовали удалять натрий при контактировании его паро с жидким оловом. Однако применение указанных выше предложений свя зано с выполнением весьма дорогостоящей операции — отгонки металла из сплава в вакууме.

Мы решили изучить возможность и условия восстановления кислород содержащих соединений натрия и калия углеродом без внесения в конден сационное пространство посторонних металлов, исходя из того, что сродство щелочных металлов к угарному газу значительно меньше, чем у ще лочноземельных элементов. Для разработки технологии особое значение имеют определения влияния температуры и остаточного давления, а также характера и размера частиц углерода на степень восстановления.

Опыты проводились в лабораторной печи, устройство которой опи сано ранее (7) при изучении процесса восстановления сульфата натрия уг

родом. Для опытов использовали химически чистые углекислые соли трия и калия, предварительно просушенные при 500° и просеянные через то 0,25 мм. В качестве восстановителя применялся металлургический кс, проходящий через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм. Шихта ставлялась согласно реакциям

$$Na_2CO_3 + 2C = 2Na + 3CO, \quad (1)$$

$$K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO \quad (2)$$

избытком углерода в 50%. Карбонат и кокс переме-ивались в течение 5 мин. Брикетирование не именялось. Тигель изготовлялся из стали-3, а плас-нка фильтра из белой жести. Навеска шихты со-авляла около 50 г.

При изучении влияния температуры на процесс отекания реакции нагрев шихты производился новременно с отсосом газов в среднем за 1,5 часа. ыты проводились до достижения температур 800, 0, 1000 и 1100°, при которых остаточное давление во ех опытах равнялось 2—3 мм. При заданных темпе-турах опыты продолжались в течение 2 час. Уве-чение выхода натрия и калия особенно заметно в тервале 800—900°, что, по-видимому, связано с плав-нием соды при 850° и поташа при 800°. Из рис. 1 дно, что максимальный выход калия соответствует мпературе 1000°. Понижение извлечения калия с вышением температуры связано с увеличением ис-рения поташа. Наибольший выход натрия 93—94% имеет место при 00°. В общем, из полученных результатов вытекает, что выход металла оло 90% можно достигнуть при 1000°. Вероятно, с увеличением продол-жительности процесса при этой температуре можно повысить извлечение натрия.

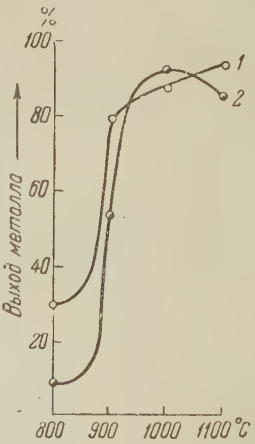
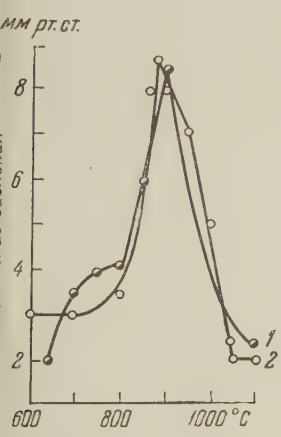


Рис. 1. Влияние температуры на выход металла при восстановлении соды и поташа углеродом: *1* — выход Na, *2* — выход K



. 2. Изменение давления в теме в процессе нагрева-смеси карбоната с угле-ом: *1* — при восстановле-соды; *2* — при восста-новлении поташа

При нагреве шихты и эвакуировании образующихся газов вакуумным насосом давление в системе медленно повышается для большинства опытов при достижении температур 600—700° (рис. 2). При последующем подъеме температур вначале медленно, а затем резко увеличивается давление и при 880—900° достигает максимума, после чего уменьшается. Моменты начала выделения газов и получения металлов не совпадают. При нагревании шихты до 800°, как показали наблюдения, газ выделяется, но металла на конденсаторе нет. Металл появляется в заметных количествах лишь при 900°.

Исходя из предположения о том, что реакции восстановления предшествует процесс диссоциации углекислых солей, была проведена серия опытов с целью изучения последнего процесса. Результаты этих опытов могут представить интерес и с точки зрения разработки метода получения окислов щелочных металлов. Карбонаты калия или натрия в количестве 10 г ещались в платиновую пробирку и нагревались при остаточном давле-и 0,5—1,0 мм до 800 или 900°. В остатках, полученных при нагреве до их температур, содержалось 40—45% окиси — остальное углекислая ь. Сказанное подтверждает предположение о том, что механизм реак-, по крайней мере в начале процесса, включает две стадии, из которых

первая — диссоциация карбоната, а вторая — восстановление окиси ще
лочного металла.

Исследование влияния остаточного давления проводилось при дву
температурах 900 и 1100° при восстановлении соды и при 1000° при вос
становлении поташа. Нагревали шихту одновременно с отсосом газов. П
достижении заданной температуры устанавливались различные давлени
(см. рис. 3), которые оставались без изменения в течение часа. При изме
нении давления от 2 до 20 мм при 900° выход натрия уменьшается от 8
до 40%; калия при 1000° соответственно — от 92 до 80%. Одновременно
повышением давления ухудшается качест
во металла. Он становится зернистым
некомпактным. Того же качества получает
ся металл с ростом давления при 1100°. Вы
ход натрия при 1100° и остаточном давле
нии 18—20 мм составляет 75%, а при 95—
105 мм всего 10—15%.

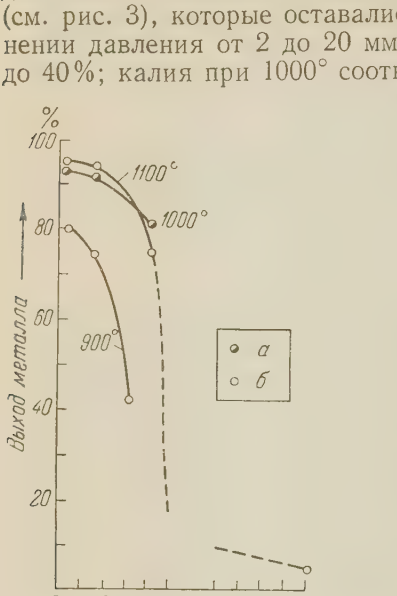


Рис. 3. Влияние остаточного давления на выход металла при восстановлении соды и поташа углеродом. *а* — выход K при восстановлении поташа, *б* — выход Na при восстановлении соды

Из сопоставления результатов опыто
видно, что с ростом температуры допусти
мо увеличение остаточного давления бе
того, чтобы продукты реакции заметн
взаимодействовали между собой. Отсюд
вытекает предположение о том, что пр
более высоких температурах окажется воз
можным и при атмосферном давлении до
стигнуть приемлемых выходов. Понижени
выхода при повышении давления, очевид
но, связано с интенсификацией обратно
реакции — окисления щелочных металло
окисью углерода при увеличении плотнос
ти остаточных газов. При остаточном дав
лении в системе 2—3 мм металл получает
ся сравнительно чистым и компактным. Од
ной из примесей, загрязняющих конден
сат, являются мелкие части восстановите
ля, которые, по-видимому, увлекаются па
рами металла. Применение другой конструкции конденсатора позволи
улучшить качество металла. Из полученных результатов видно, что пр
осуществлении процесса вакуумтермического восстановления натрия
калия можно применять сравнительно недорогие насосы и что вы
ход металла не изменится при повышении остаточного давления д
5—10 мм.

Изучение влияния вида восстановителя и его размеров проводилос
на примере восстановления соды. При этом имелось в виду, что окажето
возможным распространить полученные результаты опытов и на восст
новление поташа. Опыты проводились при 1100°, остаточном давлении 2 м
и выдержке 1 час с различными восстановителями. При применении п
кового и нефтяного кокса и древесного угля выход составляет 96%. Н
сколько более низкое извлечение натрия (93%) было при использовани
металлургического кокса с зольностью 12—15%, что можно объяснит
взаимодействием соды с золой кокса. Недостатком применения металлу
гического кокса является еще и то обстоятельство, что возрастает колич
ство образующегося остатка. Отработанная шихта при восстановлени
соды даже металлургическим коксом рыхлая и легко выгружалась и
тигля. Вес остатка составлял 5—8% от веса шихты. Относительный в
остатка — отношение веса остатка к шихте — зависит от качества во
становителя. Чем чище восстановитель, тем меньше остаток. Например,
одном из опытов взято 15,26 г соды и 3,7 г пекового кокса (по расчету тр
буется 3,46 г). После опыта вес остатка составлял 0,2 г, который состоя

з углерода. Полученные данные указывают на то, что организация непре-ывного процесса при соответствующей дозировке исходных материалов блегчается в случае применения малозольных восстановителей.

Поскольку восстановительный процесс протекает при температурах ыше 850°, когда сода находится в расплавленном состоянии, крупность астиц загружаемой соды не влияет на степень протекания реакции. Для роверки влияния крупности восстановителя были поставлены опыты при 100° и выдержке в 1 час с металлургическим коксом крупностью от 1—2 мм о 11 мм. Было установлено, что выход металла при этом составляет всего 0%, а при применении кокса крупностью 0,25 мм —93%. Однако замечено, то применение слишком малых фракций кокса приводит к загрязнению онденсата. Количественную оценку этого влияния следует произвести пытами в укрупненном масштабе. Установлено еще, что перемешивание ихты в условиях лабораторных опытов, где навески небольшие, не играет ущественной роли при загрузке соды на слой кокса и, наоборот, выход атрия остается таким же, как и в случае перемешивания шихты до загруз-и ее в печь.

Таким образом, выполненными опытами показана возможность и опре-елены условия получения калия и натрия восстановлением в вакууме их глекислых солей углеродом без применения предлагаемых в патентной итературе способов, основанных на поглощении паров щелочных металлов последующей их отгонкой.

Институт металлургии
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
12 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. С. Микулинский, А. П. Селянский, Тр. Уральск. научно-иссл. им. инст., в. 5, 3 (1958). [2] В. М. Гуськов, Н. Г. Зуев, А. И. Войниц-ий, Тр. Всесоюзн. алюминиево-магниевого инст., № 40, 307 (1957). [3] W. Kroll, . W. Schlechten, Trans. Electrochem. Soc., **93**, 247 (1948). [4] И. В. Шван, . А. Кендаль, Брит. патент 25100 (1910). [5] T. H. McConic, A. A. Mac-hail, R. C. Kirk, U.S. Pat. 2391728 (1948). [6] A. J. Deyrup, J. J. Knox, .S. Pat. 2685346 (1954). [7] А. С. Микулинский, Г. Н. Кожевников, р. Инст. металлургии Уральск. фил. АН СССР, в. 4, 77 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ГЕОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР М. И. ВАРЕНЦОВ и В. И. ДИТМАР

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ ТЕНГИЗСКОЙ ВПАДИНЫ В СРЕДНЕМ И ВЕРХНЕМ ПАЛЕОЗОЕ

За последнее время, начиная с 1950 г., на территории Тенгизской впадины были широко развернуты геологоразведочные, поисковосъемочные, геофизические и, в меньшей мере, буровые, а также научно-исследовательские работы по изучению основных вопросов геологического строения этого региона в связи с поисками различных полезных ископаемых. Результаты этих исследований изложены в ряде статей, в которых освещены многие вопросы региональной геологии территории как данной впадины, так и смежных районов Центрального Казахстана ([1-6,8] и др.).

Однако ряд вопросов стратиграфии, тектоники и истории геологического развития Тенгизской впадины, освещенных в указанных работах, изучены еще далеко недостаточно и до сих пор остаются дискуссионными. Так, например, А. А. Клубов ([2]), рассматривая отложения, вскрытые Тенгизской опорной скважиной, в интервале 30—1245 м выделяет: мезо-кайнозой 120 м, пермь 850 м и верхний карбон 245 м. Изучавший керн этой скважины А. А. Резапов ([4]) в том же интервале выделяет лишь средний карбон (1215 м), а С. А. Несмеянов ([6]) — нижнюю пермь (743 м), верхний и средний карбон (мощности последних соответственно равны 210 и 265 м). Имеются также противоречия как в выделении и трактовке отдельных структурных элементов впадины, так и в воссоздании истории ее геологического развития.

Дискуссионность последних вопросов, в первую очередь, объясняется все еще недостаточным объемом проведенных геофизических и буровых работ.

В марте 1959 г. была закончена бурением Кокпектинская структурно-поисковая скважина — последняя из 4 глубоких роторных скважин, пробуренных за эти годы в Тенгизской впадине. Профиль скважин пересек центральную часть впадины в северо-запад — юго-восточном направлении.

Ниже (рис. 1) приводится схема сопоставления разрезов этих скважин. В схеме учтены последние работы по стратиграфическому расчленению разреза опорной скважины ([4,6]), а также данные В. Е. Ржанникова (Истембетская нефтеразведка). При этом возрастная индексация отдельных свит каменноугольной системы дается согласно табл. VI (карбон и пермь) сопоставления схем Восточного Казахстана ([7]).

На основе анализа новых данных о характере изменения мощностей и фациально-литологических особенностей отдельных свит, вскрытых глубоким бурением, в данной статье ставится задача уточнить представления об истории развития впадины в среднем и верхнем палеозое.

В современном структурном плане Тенгизская впадина является наиболее крупной межгорной впадиной Центрального Казахстана. Впадина характеризуется накоплением мощных толщ средне- и верхнепалеозойских отложений, слагающих средний структурный этаж, и в значительно меньшей степени — накоплением мезо-кайнозойских осадков, представляющих собою верхний структурный этаж. Фундамент впадины составляют сильно

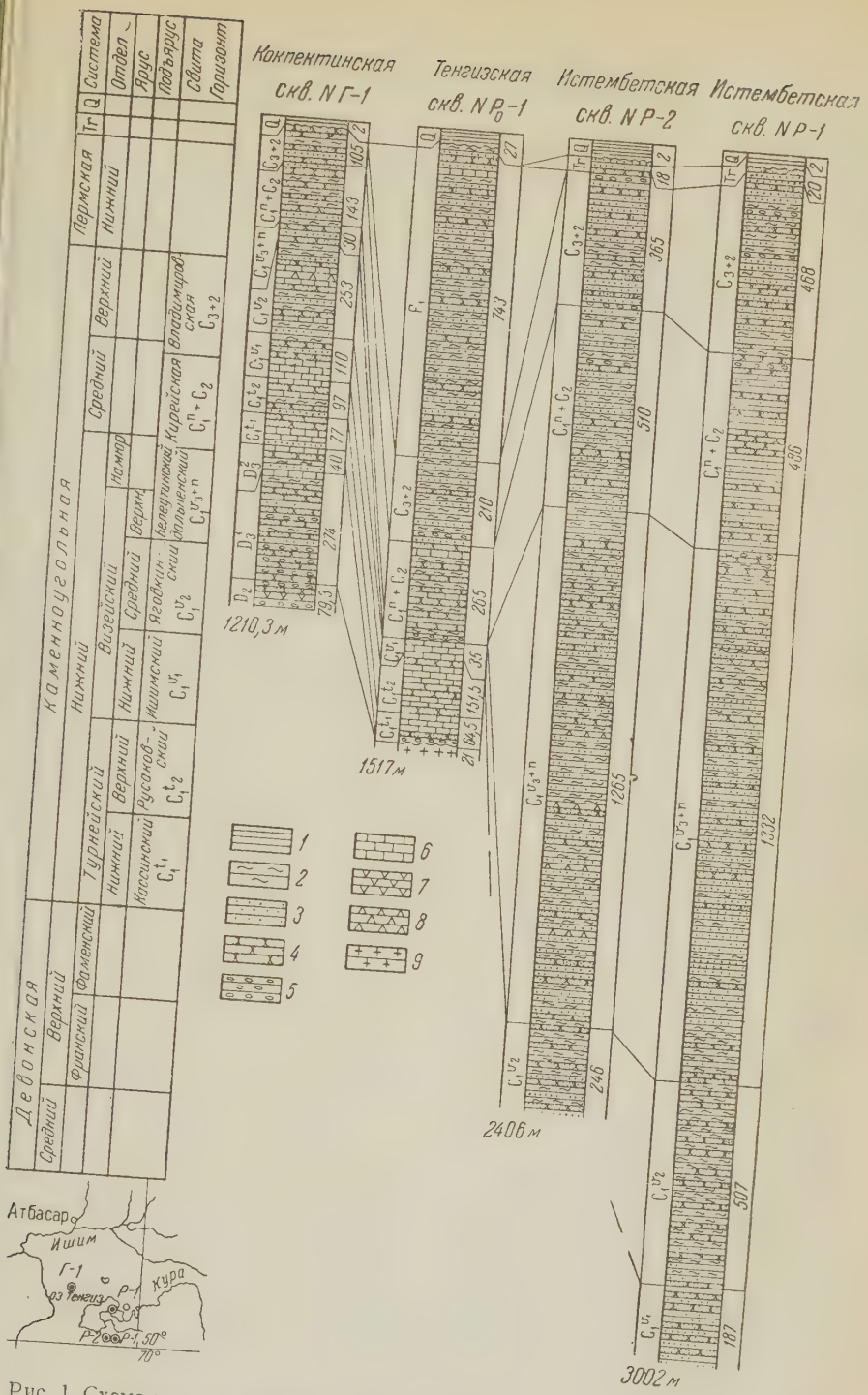


Рис. 1. Схема сопоставления разрезов Тенгизской впадины. *1* — глины, *2* — аргиллиты, *3* —алевролиты, *4* — песчаники, *5* — конгломераты, *6* — известняки, *7* — порфириты, *8* — ангидриты, *9* — гранитоиды

орфизованные и сложно дислоцированные породы докембрия и ниж-палеозоя.

временные представления о тектоническом развитии как самой ской впадины, так и прилегающей территории в нижнем палеозое ены в ряде работ ([1, 5] и др.).

Начало девонского периода как в пределах современной Тенгизской впадины, так и на прилегающей территории характеризовалось резкими движениями земной коры и сопровождалось внедрением масс кислых интрузий и мощными излияниями эффузивных лав. Возобновление сильных движений и образование разломов рассматривается нами как активное проявление завершающих фаз складчатости каледонского цикла тектогенеза. В результате этих движений произошло образование в общем единой депрессионной зоны, охватывающей территорию современных Джезказганской, Тенгизской и Карагандинской впадин, а также разделяющих их поднятий. Эта депрессионная зона, однако, не представляла собой единого прогиба. Располагавшиеся в ее пределах нижнепалеозойские антиклинории и синклинории (Кирейский, Эскулинский и др.) хотя и были, по-видимому, несколько снивелированы денудационными процессами, в то же время по-прежнему оказывали существенное влияние на характер и распределение осадков.

В течение франского века сохраняется прежний план строения, и продолжающееся погружение территории характеризуется континентальными условиями осадконакопления, которые в фамене сменились морской трансгрессией.

Трансгрессией фаменского века была охвачена значительная территория. При этом наиболее глубоководные участки моря располагались на месте современных Сарысу-Тенгизского поднятия и южной части Тенгизской впадины. В центральной и северной частях впадины морской бассейн был мелководный и характеризовался накоплением терригенно-карбонатных осадков (скважина № Г-1). В пределах этого бассейна существовал ряд островов, являвшихся внутренними источниками питания бассейна обломочным материалом. Один из островов (скважина № $Р_0$-1) располагался в пределах нижнепалеозойского Кирейского антиклинория.

В турнейский век происходит дальнейшее погружение нижнепалеозойского фундамента и связаннсе с ним расширение морской трансгрессии, частично охватившей участки, ранее возвышавшиеся над уровнем моря. Максимальнсе опускание нижнепалеозойского фундамента, так же как и ранее, происходило в пределах современного Сарысу-Тенгизского поднятия, где отложилось свыше 1000 м карбонатных осадков. В центральной и северной частях современного контура Тенгизской впадины бассейн продолжал оставаться мелководным, и в нем происходило накопление карбонатно-терригенных пород сравнительно небольшой мощности.

Наметившаяся еще в конце турнейского — начале визейского веков тенденция к общему поднятию территории в конце визейского века выразилась в значительном сокращении и обмелении морского бассейна, образовании многочисленных островов и лагун, в которых отлагались уже преимущественно терригенные осадки. Частое переслаивание в разрезе песчаников, алевролитов, аргиллитов и известняков при их незначительной мощности, ритмичность в осадконакоплении, смена морской фауны пресноводной (разрез по р. Кипшак) — свидетельствуют о крайне неустойчивом режиме колебательных движений этого времени и указывают на существование здесь в отдельные промежутки времени мелководных изолированных бассейнов и заболоченных участков. В то же время отдельные части территории сохранили тенденцию к устойчивому погружению и весьма быстрому заполнению их осадками. Особенно отчетливо эта тенденция проявилась в южной части современного контура впадины, где в течение визейского и начале намюрского веков накопилась мощная (в скважине № Р-1 более 2000 м) толща преимущественно терригенных осадков.

В конце визе-намюрского времени происходит резкое изменение структурного плана рассматриваемой территории. Существовавший до этого в общем как единая депрессионная зона Джезказгано-Тенгизско-Карагандинский седиментационный бассейн в результате дифференцированных глыбово-складчатых движений, образовавших Сарысу-Тенгизское и, возмож-

о, Нуринское поднятия, расчленился на три структурно изолированные падины. Именно с этого времени Тенгизская впадина как структурная еди-ица начала существовать самостоятельно.

Формирование указанных выше поднятий происходило по существу течение всего среднего карбона. Одновременно с положительными по знаку вижениями в пределах территории, занятой поднятиями, в Тенгизской падине происходило общее компенсационное опускание и заполнение ее равнительно хорошо отсортированными терригенными осадками кирей-кой свиты ($C_1^n + C_2$), мощностью до 510 м (скважина № Р-2).

Последовавшие вслед за этим новые движения привели к общему рез-ому поднятию всей рассматриваемой территории. В пределах Тенгиз-кой впадины в оставшиеся небольшие водоемы озерного типа сносились рубые кластические осадки, послужившие исходным материалом для об-азования красноцветной песчано-конгломератовой владимировской свиты C_{3+2}). Наличие в составе конгломератов нижней части разреза свиты боль-ого количества галек известняка с фауной брахиопод, кораллов и мша-ок визейского возраста (район оз. Тасмула) свидетельствует о том, что бразовавшиеся к этому времени такие возвышенности, как Сарысу-Тен-изское поднятие, а также внутренние приподнятые участки и острова в ериод отложения осадков нижней половины владимировской свиты под-ерглись интенсивному размыву. При этом эрозии подверглись не только изейские, но и более древние отложения (районы оз. Кипшак, Шоинды-уль и др.). Мощность образовавшихся конгломератов на южной окраине падины измеряется величинами от десятков до сотен метров, тогда как а севере прослои конгломератов едва достигают нескольких метров ([8]).

Во второй половине эпохи образования владимировской свиты про-зошло значительное сглаживание поверхности поднятий, окружавших падину, и во впадину стал поступать более мелкий и лучше отсортирован-ый материал, образовавший толщу песчаников. Одновременно произошло начительное гипсометрическое выравнивание поверхности дна впадины.

В нижнепермское время, по-видимому, в связи с продолжавшимися еще пределах Сарысу-Тенгизского поднятия восходящими вертикальными вижениями, область максимального погружения Тенгизской впадины местилась в ее центральную часть, где существовал большой водоем зерного типа, в котором накапливались преимущественно пестроцвет-ые песчано-глинистые и карбонатные осадки. Мощность нижнепермских тложений, по данным бурения опорной скважины, составляет 743 м.

Структурный план и условия осадконакопления в верхней перми суще-твенно не изменяются, что подтверждается как площадью распростране-ия, так и фациальным составом верхнепермских отложений, представлен-ых преимущественно тонкоотмученными пресноводными осадками.

В конце верхнего палеозоя на территории Тенгизской впадины отчет-иво проявились заключительные фазы складчатости герцинского цикла ектогенеза. В результате этих движений произошло общее поднятие тер-итории. Средне- и верхнепалеозойские отложения были смяты в серию бширных и пологих складок и выведены на поверхность, где они под-ергались денудационным процессам. Наступила стадия длительного онтинентального перерыва, продолжавшаяся вплоть до третичного пе-иода.

Институт геологии и разработки горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
29 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Богданов, Сборн. Сов. геол., **41** (1954). [2] А. А. Клубов, Тр. НИГРИ, нов. сер., в. 96, 1 (1956). [3] О. А. Мазарович, Бюлл. МОИП, отд. геол., , в. 5 (1958). [4] А. Н. Резапов, Тр. ВНИГРИ, в. 124 (1958). [5] М. И. Варен-ов, В. И. Дитмар, ДАН, **126**, № 3 (1959). [6] С. А. Несмеянов, Изв. высш. . зав., геол. и разв., № 6 (1959). [7] Резолюция совещания по унификации стратиграфи-ских схем допалеозоя и палеозоя Восточного Казахстана, Алма-Ата, 1958. [8] Н.В. Лит-инович, Тр. лаб. геол. угля, в. 2 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ГЕОЛОГИЯ

Д. И. ГОРЖЕВСКИЙ и К. С. ШАШКИН

О ТРИАСОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ВЕРХНЕГО ПРИАМУРЬЯ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 23 I 1959)

Впервые фаунистически охарактеризованные отложения триаса в западной части Верхнего Приамурья были установлены в 1953 г. Е. А. Модзалевской. Этим исследователем была описана толща среднезернистых и мелкозернистых песчаников и конгломератов, обнажающаяся в нижнем течении р. Амазар, выше устья р. Булей. В песчаниках Е. А. Модзалевская нашла фауну, определенную Л. Д. Кипарисовой: Pseudomonotis ochotica Keys., Ps. ochotica var. densistriata Tell. По мнению Л. Д. Кипарисовой, слои, содержащие эту фауну, относятся к норийскому ярусу верхнего триаса.

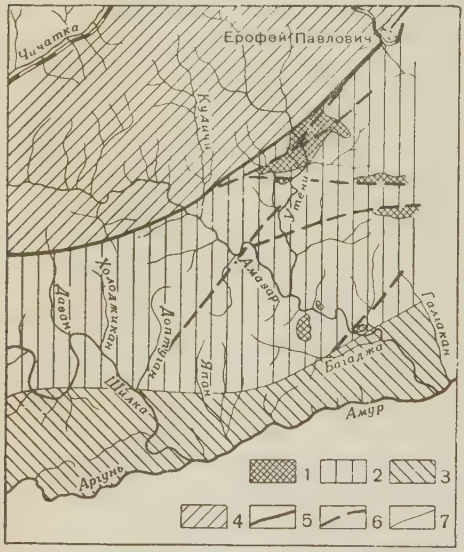


Рис. 1. Схема распространения триасовых отложений в западной части Верхнего Приамурья. *1* — участки развития триасовых отложений, *2* — область предполагаемого распространения морских осадков в триасовый период, *3*—область предполагаемого распространения морских осадков в юрский период, *4* — область поднятия в мезозойской эре (Южно-Янканский антиклинорий), *5* — зона южноянканских разломов, *6* — разрывные нарушения более мелкого масштаба, *7* — предполагаемая граница распространения морских осадков юрского периода

Работами 1958 и 1959 гг. установлены выходы триасовых отложений и в других участках бассейна рр. Амазар и Галгакан (см. рис. 1). Так, в частности, кроме выходов триасовых отложений, обнаруженных Е. А. Модзалевской в нижнем течении р. Амазар, установлены триасовые отложения в ее среднем течении (в районе устья рч. Утени — крупного левого притока р. Амазар) и в верховьях р. Галгакан — левого притока р. Амур.

Изучение триасовых отложений Верхнего Приамурья связано с рядом трудностей, главными из которых являются плохая обнаженность района, особенно его водораздельных пространств, обилие разломов и литологическое сходство триасовых отложений с каменноугольными и юрскими. Однако выявление триасовых отложений в то же время часто облегчается в связи с наличием в них обильной фауны. В нижнем течении р. Амазар нами описан следующий разрез триасовых отложений. Нижние горизонты разреза здесь срезаны разломом, отделяющим триасовые отложения от пород живетского яруса.

1. В основании сохранившейся части разреза залегает пласт средне-
нистых песчаников, состоящих из кварца, полевого шпата и биотита
. . . . . Мощность 2—3 м
2. Алевролиты, содержащие в верхней части прослои и линзы мелко-
нистых песчаников . . . . . Мощность 10 м
3. Среднезернистые кварц-полевошпатовые песчаники, аналогичные
асту 1 . . . . . Мощность 5 м
4. Серые и темно-серые песчанистые алевролиты . . . Мощность 2—3 м
5. Темно-серые мелкозернистые песчаники . . . . Мощность 20 м
6. Темно-серые, почти черные алевролиты с косой слоистостью . .
. . . . . Мощность 10 м
7. Среднезернистые кварц-полевошпатовые песчаники с маломощными
10—15 см) прослоями гравиальных песчаников, содержащих обломки
арца, полевого шпата, биотита, алевролитов и песчаников. Окатанность
ломков плохая . . . . . Мощность 100 м
8. Слоистые аргиллиты, представленные темно-серыми аргиллитами
онкими пропластками более светлых, иногда буроватых . . . . . .
. . . . . Мощность 20 м
9. Алевролиты с линзами и прослоями мелкозернистых песчаников;
следние в верхней части пласта полностью вытесняют алевролиты . .
. . . . . Мощность ~30 м
10. Среднезернистые и крупнозернистые песчаники с обломками хоро-
окатанных кремнистых пород . . . . . Мощность 5 м
11. Темно-серые алевролиты . . . . . Мощность 8—10 м
12. Буровато-серые и темно-серые полимиктовые песчаники . . . . .
. . . . . Мощность 50 м
13. Темно-серые алевролиты и алевритистые песчаники с фауной: Мо-
tis ochotica Keys., M. ochotica var. densistriata Tell.

В среднем течении рч. Утени, в районе устья кл. Горбуновского, можно
тановить, что комплекс триасовых отложений расчленяется на две свиты.
ижняя представлена главным образом серыми мелкозернистыми и средне-
рнистыми песчаниками и имеет мощность около 200 м. Верхняя свита
стоит большей частью из алевролитов и аргиллитов с подчиненными про-
ями мелкозернистых песчаников и имеет видимую мощность не более
0 м.

В нижней свите собрана обильная фауна, среди которой Л. Д. Кипари-
ва определила Monotis ochotica Keys., M. scutiformis var. typica Ki-
r., M. cf. yacutica Tell., M. ochotica, переходный к var. densistriata Tell.,
ochotica var. eurhachis Tell., Lupecten subhiemalis Kipar., Pecten sp.,
ytoma sp. Вся эта фауна, по заключению Л. Д. Кипарисовой, свиде-
льствует о нижненорийском возрасте вмещающих ее слоев.

В верхней толще фауны не найдено, но, учитывая постепенный переход
жду этими толщами, ее следует, вероятно, относить к верхненорийским
ложениям.

На водоразделе между рч. Утени и Иличи, в редких обнажениях зафик-
рованы желтовато-серые и красновато-серые мелко-, средне- и крупно-
рнистые песчаники, гравеллиты и мелкогалечные конгломераты с обиль-
й фауной, среди которой Л. Д. Кипарисовой определены Monotis ochotica
ys., M. ochotica var. pachypleura Tell., M. ochotica var. eurhachis Tell.,
ochotica var. densistriata Tell., M. ex gr. scutiformis Tell. По заклю-
нию Л. Д. Кипарисовой, эта фауна встречается в верхах карнийского
руса и в норийском ярусе верхнего триаса.

На правом берегу р. Амазар, ниже устья р. Учены, триасовые отложения
едставлены серыми средне- и мелкозернистыми песчаниками. Здесь
йдены Monotis aff. zabaikalica Kipar. (определение Л. Д. Кипарисовой),
рактерные также для норийского яруса верхнего триаса.

Таким образом, в основании разреза триасовых отложений западной
сти Верхнего Приамурья лежат породы верхов карнийского яруса,

которые выше по разрезу постепенно сменяются сначала нижненорийск
ми, а затем и верхненорийскими отложениями. Отложения триаса зале
ют несогласно на толщах пород палеозойского возраста, в том числе
силурийских, нижнедевонских, среднедевонских и верхнедевонских
ложениях, и содержат в своем составе обломки этих пород, а также галь
прорывающих их гранитов. В долине р. Амазар они часто слагают верш
ны сопок, в то время как береговые обнажения реки сложены подстилающ
ми девонскими отложениями.

Что касается взаимоотношений триасовых отложений с юрскими,
прямые данные в этом отношении отсутствуют в связи с тем, что отложен
триаса и юры территориально разобщены. Вместе с тем это же обстоятел
ство, по нашему мнению, может свидетельствовать о наличии какого-
перерыва, разделявшего периоды накопления триасовых и юрск
отложений.

Все вышесказанное свидетельствует о широком распространении
западной части Верхнего Приамурья верхнетриасовых отложений. Пре
ставлены они морскими прибрежными терригенными фациями и име
сравнительно небольшую мощность, что, возможно, находится в связи
начальной стадией развития мезозойского прогиба Верхнего Приамур
и Восточного Забайкалья. Трансгрессия моря происходила, видимо,
востока на запад, о чем свидетельствует широкое распространение сходны
верхнетриасовых отложений с аналогичной фауной в Южном Примор
Сихотэ-Алине, Западном Приохотье, бассейне р. Колымы, на Чукс
ском полуострове и в Японии ([1]). Верхнетриасовый бассейн западной час
Верхнего Приамурья представлял собой сравнительно узкий прогиб восто
но-северо-восточного простирания, с помощью которого осуществл
лась связь триасового бассейна Восточного Забайкалья с обширны
триасовыми морями Дальнего Востока.

Северная граница этого бассейна в Верхнем Приамурье выявляет
довольно четко. Это Южно-Янканская зона разломов, севернее котор
в палеозойскую и мезозойскую эры располагалась область крупных по
нятий, подвергавшихся эрозии. Южная граница этого бассейна улавлив
ется хуже, но, судя по отсутствию триасовых отложений на левом бере
Амура, где породы лейаса непосредственно лежат на палеозое, можно пре
полагать, что она проходила где-то севернее, и в этом случае ориентир
вочная ширина верхнетриасового бассейна Верхнего Приамурья едва
превышала 50 км.

Поступило
18 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. Д. Кипарисова, Бюлл. ВСЕГЕИ, № 1 (1958). [2] Л. И. Красны
Бюлл. ВСЕГЕИ, № 1 (1958). [3] М. С. Нагибина, Изв. АН СССР, сер. гео
№ 7 (1958). [4] М. Н. Петрусевич, Л. И. Казин, Объяснительная запис
к государственной геологической карте СССР, масштаба 1 : 1 000 000, лист № 51, 19

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ГЕОЛОГИЯ

А. В. КОЧЕНОВ, В. В. ЗИНОВЬЕВ и М. М. МСТИСЛАВСКИЙ

О ДИАТОМОВЫХ ГЛИНАХ В ВЕРХНЕОЛИГОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЮЖНОГО МАНГЫШЛАКА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 7 XII 1959)

Выяснение вопросов стратиграфии и выяснение фациальных условий накоплений майкопских отложений всегда сталкивается с определенными трудностями, из которых основной является крайняя скудность фауны моллюсков. Тем большее значение имеет микропалеоботанический метод, и, в частности, изучение диатомовых водорослей.

Диатомовые водоросли являются хорошими показателями физико-химического режима водоема, в котором они существуют. Большинство из них особенно чувствительно к степени солености воды; некоторые виды дают указание на определенные температурные условия среды. Диатомовые могут быть использованы с целью выяснения фациальных условий образования осадков, так как одни виды свойственны пелагической зоне, другие обитают в прибрежной части бассейна.

В последние годы при проведении геологических работ на Южном Мангышлаке в отложениях верхнего олигоцена в районе северного борта впадины Карагие встречены глины с обильной флорой диатомовых. Изучение последних представляет особый интерес, так как на территории СССР диатомовая флора в отложениях верхнеолигоценового возраста не отмечалась.

Олигоцен Южного Мангышлака представлен в основном глинистыми отложениями, новая стратиграфическая схема которых разработана в последнее время А. С. Столяровым ([5]). В них выделяются: узунбасская и кую лусская свиты (нижний олигоцен), кенджалинская свита (средний олигоцен) и карагиинская свита (верхний олигоцен).

Интересующие нас диатомовые глины приурочены к карагиинской свите. В пределах Южного Мангышлака последняя достигает 500 м мощности и подразделяется на три подсвиты:

Нижняя подсвита сложена однородными слабоалевритистыми глинами светло-серого цвета. Местами в верхней части подсвиты эти глины фациально замещаются белесыми неслоистыми глинами с обильными ходами илоедов, выполненными кристаллическим пиритом. Минеральный состав глин (так же как и по всему разрезу) преимущественно гейделлитово-гидрослюдистый. Мощность подсвиты 30 — 60 м.

Средняя, так называемая рыбная, подсвита сложена темными зеленовато-серыми глинами с микрослоистой и тонкоштриховатой текстурой. От выше- и нижележащих глин они отличаются повышенным содержанием органического вещества и тонкодисперсного пирита, очень низким содержанием карбонатов и алевритистого терригенного материала, полным отсутствием донной фауны. Характерной особенностью этой подсвиты, определившей ее название, является значительное количество остатков рыб, главным образом в виде отдельных рассеянных частей скелета: позвонков, ребер, зубов и т. д. Преобладают чешуи рыб. Параллельная ориентация органических остатков обусловливает тонкоштри-

ховатый облик глин рыбной подсвиты. Местами встречаются прослой почти целиком состоящие из костного детрита и сульфидов железа.

Эти глины по комплексу всех признаков являются типичным предс вителем «сероводородных фаций». Мощность рыбной подсвиты в описы мом разрезе составляет около 50 м.

Верхняя подсвита представлена светло-серыми глинам невыдержанной слоистостью, обусловленной чередованием светлых и бо темных прослоев. Характерно большое количество кварцевого алевр в виде линзочек, нередко сцементированных пирит-мельниковитом.

В верхней части подсвиты наблюдается значительное количество во рослевидных остатков, выполненных карбонатом и глауконитом. Оста рыб здесь встречаются значительно реже, чем в нижележащих глин Мощность верхней подсвиты составляет около 50 м.

Диатомовые глины приурочены к нижней части верхней подсви В разрезе они отчетливо выделяются своей светлой окраской и легкост Мощность пачки диатомовых глин 8 — 20 м. В плане они прослеживаю в виде узкой полосы длиной более 15 км, северо-западного простиран По периферии этой полосы диатомовые глины замещаются обычными зеле вато-серыми глинами без флоры диатомовых.

В шлифах диатомовая глина представляется переполненной остатка диатомовых организмов. По обилию последних некоторые прослои мож считать диатомитами.

Панцири диатомовых сложены опалом и отличаются весьма крупны размерами и хорошей сохранностью (рис. 1).

Нижележащие глины «рыбной подсвиты» не содержат достоверн остатков диатомовых, однако в них наблюдается очень большое количес округлых и линзовидных включений халцедона размером от 0,1 до 1,0 Некоторые из них по форме напоминают остатки диатомовых. Э включения макроскопически имеют вид белых линзочек и наряду с чеш ками и костями рыб характерны для темных глин.

Халцедон, вероятно, связан с растворением и переотложением крем зема диатомовых. Аналогичные образования впервые отмечал А. Д. Арх гельский в некоторых типах майкопских глин на Сев. Кавказе [1]. Су по количеству свободного кремнезема, при отложении глин рыбной п свиты, так же как в диатомовых глинах, происходило накопление кремнев водорослей, однако в данных условиях они не сохранялись.

Изучение форм диатомовых, любезно проведенное А. П. Жузе, пока ло, что преобладающей является флора Stephanopixis — Stephanogon Среди Stephanopixis преобладают очень крупные выпуклые створки St. superba, St. ferox Grev., St. cf. turris var. cylindrus Ralfs.

Большая часть форм Stephanopixis является спорами, отличающими крупными грубыми шипами по всей створке. К спорам принадлежат также татки Chaetoceras, тонкие панцири которых в ископаемом состоянии не с раняются. В составе флоры имеются формы, систематическую принадле ность которых установить не удалось. По-видимому, они принадлежат каким-то вымершим родам.

Основную роль среди диатомовых в исследованных породах игра планктонные виды. Преобладание среди них спор дает основание пред лагать, что осадконакопление происходило в неритической зоне, на глу нах порядка 50 — 200 м.

Океанические диатомовые типа Coscinodiscus, массовое накопление торых указывало бы на глубоководность осадков, в составе данной фло играют подчиненную роль. Также отсутствуют бентосные формы диато вых, характерные для мелководных прибрежных зон, обитающие на г бинах до 50 м.

Кроме диатомовых, по данным А. П. Жузе, в породе присутствуют кр невые жгутиковые водоросли (силикофлагелляты), единичные радиоляр и спикулы губок.

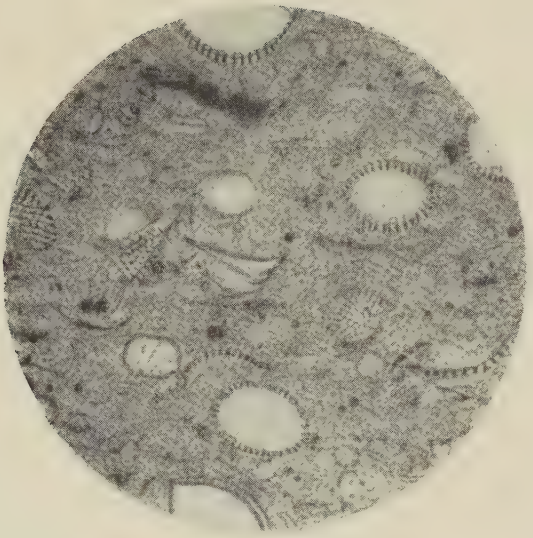


Рис. 1. Диатомовая глина из верхнеолигоценовых отложений Южного Мангышлака. ×. Николь 90

Как считает А. П. Жузе, наиболее благоприятными условиями для жиз-
и диатомовых водорослей, найденных в исследованных породах, являются
орские условия с нормальной соленостью. Это же касается жгутиковых
одорослей и радиолярий, которые вообще отсутствуют в пресных, а также
пресненных водах.

Вопрос о температурном режиме верхнеолигоценового моря пока можно
ешать лишь предположительно. Ряд элементов флоры в данных отложе-
иях — как диатомовых, так и силикофлягеллят — свойствен теплым водоем
ам с температурой поверхностных вод до 20°. Возможно, эти условия яв-
лялись субтропическими (по сопоставлению с аналогичной флорой Тихого
кеана). Холодноводных элементов в составе флоры не обнаружено.

Систематический состав мангышлакской флоры очень резко отличается
т состава флоры нижнего олигоцена и менее резко — от миоценовой. С по-
ледней имеется ряд общих видов. По-видимому, наиболее вероятен верх-
еолигоценовый возраст диатомовых, что подтверждается также фауной
ораминифер ([5]).

Сравнительное изучение флоры диатомовых из аналогичных отложений
Мангышлака и Предкавказья (а также Крыма и Карпат) представляло бы
начительный интерес для стратиграфической увязки майкопских отло-
жений этих районов.

Происхождение диатомовых пород часто связывается с вулканизмом,
ак источником кремнекислоты в водах. Однако в описываемом районе тре-
ичные отложения не несут почти никаких достоверных следов вулканиче-
кой деятельности. В данном случае скопление диатомовых обусловлено
ругими причинами, из которых основной являлись, по-видимому, особо
лагоприятные условия питания в бассейне. Обзор данных по современным
орям ([3,4,7]) показывает, что максимально насыщенными планктоном яв-
яются места выхода восходящих течений, обогащенных биогенными
лементами.

По наблюдению Бронгерсма-Сандерс ([7]), накопление диатомовых илов
умеренных и тропических областях в настоящее время происходит там,
де имеются восходящие течения, выносящие на поверхность биогенные
лементы (в первую очередь фосфор и азот). Благодаря этому в поверхност-
ых водах создается обилие планктона (в том числе диатомовых) и как след-
твие — исключительное богатство ихтиофауны. Типичными примерами
аких районов являются Калифорнийское побережье Америки, Перуанское
обережье, залив Уолфиш на западном побережье Африки, Красное море,
равийский залив и т. д.

Бронгерсма-Сандерс подчеркивает далее интересное явление, характер-
ое для подобных областей,— массовую периодическую гибель морских
ивотных (в том числе рыб и млекопитающих), вызванную сезонным цвете-
ием воды при массовом развитии перидиней (динофлагеллят). При этом
осадок поступает громадное количество органического материала.

Таким образом, в результате особых гидрологических условий и связан-
ых с ними биологических процессов в этих районах накапливаются специ-
ичные илы с большим количеством органического вещества, костей рыб
диатомовых водорослей. Эти илы, кроме того, отличаются отсутст-
ием карбонатов, наличием сероводорода и скудностью донной фауны мол-
юсков.

Данные Бронгерсма-Сандерс представляют большой интерес для выяс-
ения генезиса современных диатомовых илов, и, в частности, хорошо объяс-
яют парагенезис диатомовых с ихтиофауной в осадках, что очень характер-
о также и для древних образований.

Одним из примеров такой ассоциации флоры диатомовых с фауной рыб
вляется приведенный разрез верхнего олигоцена Южного Мангышлака.

И. А. Шамрай, описывая месторождение диатомита в Крыму, отмечает,
то слои диатомита связаны с темными битуминозными третичными глинами
косточками и чешуей рыб ([6]).

Черные битуминозные «рыбные» сланцы Калифорнии (формация М
терей) отличаются исключительным обилием кремневых остатков диато
вых; аналогичный парагенезис наблюдается в так называемых менилито
сланцах Карпат и т. д.

Приведенные факты, количество которых можно было бы увеличи
указывают на то, что связь между диатомовыми водорослями и остатк
рыб в описанных отложениях Южного Мангышлака не случайна. Бла
приятные условия питания в данном участке бассейна (обусловленн
по-видимому, наличием восходящих течений) способствовали обильно
развитию диатомовых водорослей и рыб с последующим совместным их
хоронением.

Всесоюзный институт минерального сырья

Поступило
20 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Д. Архангельский, Условия образования нефти на Северном Кавк
1927. [2] А. П. Жузе, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 22 (1957). [3] Л. А. Зен
вич, Фауна и биологическая продуктивность моря, М., 1947. [4] Н. М. Книпов
Гидрология морей и солоноватых вод, 1938. [5] А. С. Столяров, Бюлл. научно-
нич. информ. ВИМС, 3 (15), 8 (1958). [6] И. А. Шамрай, Уч. зап. Ростовск. ун
в. 10, 113 (1937). [7] M. Brongesma-Sanders, Kon. Ned. Ak. Wet., Verh.
Nat. Tweede Sect., Deel, 45, № 4 (1948).]

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ГЕОЛОГИЯ

Л. Н. КУДРИН

О ВЕРХНЕТОРТОНСКОЙ ПЕРЕСЫПИ (БАРЕ) МЕЖДУ СОЛЕРОДНЫМ БАССЕЙНОМ И ОТКРЫТЫМ МОРЕМ В ПРЕДЕЛАХ ЮГО-ЗАПАДНОЙ ОКРАИНЫ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 8 XII 1959)

В начале верхнетортонского времени в пределах юго-западной окраины Русской платформы и Предкарпатского краевого прогиба в результате трансгрессии моря ([6],[2]) на фоне существования конседиментационных складок ([4]) возник морской солеродный бассейн с непостоянными границами. В нем были острова и полуострова. Наличие их в основном обусловлено развитием отдельных поднятий, в пределах которых отсутствуют фации соле-

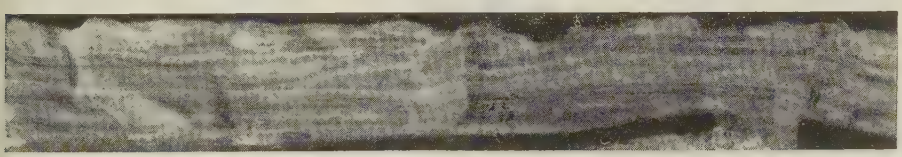


Рис. 1. Чередование слойков гипса (темное) и хемогенного известняка (светлое). С. Щирец; $^{7}/_{10}$ нат. вел.

одного бассейна и сразу на отложениях нижнего тортона или более древних породах залегают песчаники с Chlamys neumayri Hilb., Chl. galiciana Hilb. верхнего горизонта верхнего тортона.

Солеродный бассейн площадью более 35 000 км² за все время своего существования — около 36 000 лет ([2]) — находился в непосредственной связи с открытым эпиконтинентальным морем, покрывавшим северную, северо-восточную и восточную, менее подвижные части юго-западной окраины Русской платформы. Время формирования хемогенных фаций солеродного бассейна было подсчитано по данным сезонной слоистости, хорошо выраженной в ряде разрезов (села Щирец, Шкло, Черче, Колоколин, Ольховка, Вашков, Залещики и др., курорты Любень Малый, Немиров). Скорость накопления годичного осадочного ритма (слоек ангидрита + слоек карбоната) составляет в среднем 0,3 до 2—4 мм в год (рис. 1). В ряде мест первичная слоистость маскируется плойчатостью, возникшей при переходе ангидрита в гипс. Скорость накопления ангидритов, карбонатов, по наблюдениям в современных соляных бассейнах, составляет в среднем 0,5 до 2—3 мм в год ([7]). В условиях аридной климатической зоны режим солеродного бассейна в разных его частях изменялся неодинаково. Питание части бассейна, находящейся на территории платформы, происходило в основном за счет вод открытого моря. Эта часть бассейна получала больше воды с наиболее низкой концентрацией солей. Нами при изучении фаций и в этой области была установлена зависимость миграции их от развития конседиментационных складок. В синклинальных складках мощности ангидритов и гипсов, как правило, увеличены, а в антиклинальных складках наблюдается резкое

увеличение мощностей хемогенных известняков. К последним при очен
промышленные скопления эпигенетической серы. Питание части бассей
с более интенсивным погружением дна, которая находилась во внутренн
зоне краевого прогиба, осуществлялось с одной стороны водами, проше
шими начальные стадии концентрирования в части бассейна, расположенн
на платформе, а с другой стороны — водами карпатской суши (поверхнос
ными и подземными), которые вносили не только растворенные вещества,
и терригенный материал. Глубина и очертания береговой линии бассей
в пределах внутренней зоны прогиба по мере концентрирования рапы м
нялись, и он, в свою очередь, неоднократно распадался на систему разнов
ликих озер (район Модрича, Стебника, Голыни, Калуша и др.), рапа кот
рых наряду с карбонатам
и сульфатами была нас
щена калийными солям

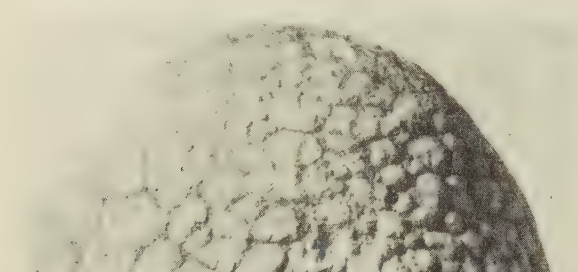


Рис. 2. Конкреция из гипса и хемогенного известняка. $^1/_{12}$ нат. вел. Слева для масштаба куриное яйцо

Наличие среди гипс
(Черче и др.) и хемоге
ных известняков (Гли
ское, Дубровица, Богути
Моцошин и др.) включени
уплотненных лессовидны
суглинков, лессов и супес
свидетельствует о проявл
нии эолового переноса то
кообломочного материал
Поставщиком последне
являлись в основном св
довые части (острова) ко
седиментационных подн
тий и баровая поверхност
В гипсах (Черче, район Г
лича и др.) и хемогенны
известняках (Борщев ок
ло Перемышлян, Конюх
Новоселки и др.) нами о
наружены прослои (до 4 см) вулканических туфов, туфитов и бентонито
В малых количествах обломочных минералов тяжелых фракций гипсов
ангидритов И. М. Сухорской в наших образцах встречены роговая обма
ка, гранат, хлорит, циркон, рутил, турмалин и феррогиперстен. В легки
фракциях наряду с другими минералами встречаются обломки вулканич
ского стекла с показателем преломления $N1$, 491. В пределах Журавненско
унаследованного конседиментационного поднятия, в окрестностях с. Мл
ниска, была обнаружена круглая конкреция диаметром 0,8 м и весом 120 к
состоящая из кусочков скрытокристаллического гипса, отделенных друг
друга хемогенным микрозернистым известняком с примесью гипса (рис. 2

В черте г. Львова и его окрестностях, в районе сел Зубжа, Глинско
Дубровицы, Шкло, Новоселки (вблизи Золочева) и других местах мно
при анализе взаимоотношения во времени и пространстве выделенных и х
рошо охарактеризованных различных фаций тортона выявлена пересы
(бар), существовавшая между морским солеродным бассейном и открыты
морем с нормальной соленостью вод. Ее ширина в окрестностях г. Льво
достигает в среднем 2 до 5 км. В длину участок пересыпи прослежен до 3 к
ее высота достигает 5—7 м. Характерные разрезы пересыпи находят
в старых заброшенных карьерах против ул. Нежинской (боковая Репина
в действующих песчаных карьерах против ул. Мучной, на северном скло
Кайзервальдской возвышенности, между селами Знесение и Кривчиц
между Чертовой скалой и Кривчицами, а также в районе горы Ратин.

В составе пересыпи преобладает разнозернистый песок желтоватого
зеленовато-серого цвета с включенными в него слабоокатанными глыба

до 0,3 м) песчаников с Isocardia cor L., Thracia ventricosa Phil., Chlamys scissa Favre, Cardium praeechinatum Hilb. и хорошо окатанными литотамниевыми желваками нижнего тортона. Среди тонкозернистых песков с редкими галечниками кварца и карбонатными стяжениями неправильной формы встречаются бугристые участки эолового песка (карбонатность 3,1%) с эоловыми волноприбойными знаками, линзовидные тела, толщиной до 2 м, уплотненных карбонатных (12,6%) лессовидных суглинков светло-желтого цвета. В механическом составе их преобладают пылеватые частицы диаметром 0,25—0,05 мм, с небольшой примесью иловатых (менее 0,001 мм)—4,5%. В эоловых песках (г. Ратин) и глыбово-бобовидных хемогенных известняках с линзами пылеватых песков (карьер против ул. Мучной) нами была обнаружена наземная фауна Helix sp. (рис. 3). В 1893 г. А. Ломницкий среди хемогенных известняков с. Зубжи нашел Planorbis aff. laevis Kl. и отпечатки стеблей растений. Эта озерная фация расположена в пределах бара. Та часть пересыпи, которая обращена к открытому морю, сложена серыми, зеленовато-серыми песками, испещренными различной формы образованиями (до 45 см) черных и буро-красных песков со значительным содержанием сернистого железа. Среди этих песков встречаются иногда различно ориентированные линзы темно-серых гидрослюдистых листоватых, местами песчанистых глин с редкими и угнетенными фораминиферами (Elphidium sp., Uvigerina sp., Sphaeroidina sp., Globigerinoides sp.) и желтых бентонитов. Глины с угнетенным комплексом морских фораминифер свидетельствуют о переливании морской воды нормальной солености через отдельные участки пересыпи во время сильных бурь. В глинах Е. З. Исагулова обнаружила бедный спорово-пыльцевой комплекс с преобладанием пыльцы сем. Pinaceae и Taxodiaceae; присутствуют в малых количествах споры сем. Polypodiaceae. Те песчаные участки пересыпи, которые обращены к солеродному бассейну, включают в себя линзы, обломки и глыбы хемогенных известняков, местами брекчированных, а в ряде случаев линзы гипсов длиною до 10 м и толщиною до 2 м ([8]). Последние возникли за счет осадков, намытых волнами солеродного бассейна. Пересыпь, обращенная к открытому морю, имеет слабо изогнутые очертания. К ней примыкают в окрестностях г. Львова (Песковая и Кортумовая горы, ул. Суворова, села Голоско, Борки Домникапские, Шкло, Дубровицы и др.) песчаные фации, мощностью до 7 м, с моллюсками, морскими ежами и др. (осадки сублиторали моря) и линзами бентонитов.

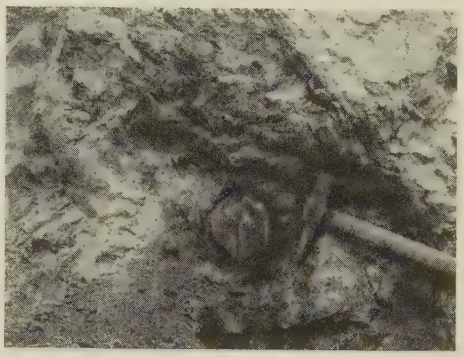


Рис. 3. Участок пересыпи. У молотка глыба песчаника с морской фауной. Выше ее — глыбово-бобовидные хемогенные известняки; ниже и слева — эоловые пески. г. Львов, ул. Мучная

Пересыпь, являющаяся берегом солеродного бассейна, сильно извилиста. Вблизи нее и вдали от берега (против проливов в теле пересыпи) среди хемогенных известняков с редкой угнетенной фауной (Venus sp., Ervilia sp.) встречаются участки кварцевых песков (район сел Чемеринцы, Богутин, Глинское и др.). В основании и хемогенных известняков (Любень Великий, Страдч и др.), и песков нередко на отложениях нижнего тортона встречается кора выветривания.

Анализ мощностей одновозрастных фаций по одну и другую стороны пересыпи дает соотношение 1 : 6, т. е. мощность отложений (ангидриты, гипсы, известняки) солеродного бассейна в шесть раз больше песчаных осадков открытого моря.

Мы стремились к подробному изложению материала, относящегося к пересыпи, в связи с тем, что до сих пор, как указывает Д. В. Наливкин ([5]), «пересыпи в ископаемом состоянии почти неизвестны, а приводимые в литературе примеры не могут считаться несомненно доказанными».

Львовский государственный университет
им. Ивана Франко

Поступило
8 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. Н. Кудрин, ДАН, **93**, № 5 (1953). [2] Л. Н. Кудрин, Уч. зап. Львовск. унив. им. Ив. Франко, 35, сер. геол., в. 8, Львов, 1955. [3] Л. Н. Кудрин, Геол. журн. АН УРСР, **17**, в. 4, (1957). [4] Л. Н. Кудрин, Узб. геол. журн., № 3, 30 (1959). [5] Д. В. Наливкин, Учение о фациях, ч. I, Изд. АН СССР, 1956. [6] Д. П. Наливкин, Бюлл. МОИП, отд. геол., 26 (3) (1951). [7] Н. М. Страхов и др., Образование осадков в современных водоемах, Изд. АН СССР, 1954. [8] A. M. Lomnicki, Nowe odkrywka gipsu pod Lwowem. Kosmos, **16**, Lwów, 1891.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ГЕОЛОГИЯ

М. А. СЕМИХАТОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СТРАТИГРАФИИ ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВЕРХНЕГО ПРОТЕРОЗОЯ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 26 XI 1959)

По западной окраине Енисейского кряжа, в отличие от остальной его территории, в сложении верхнего протерозоя заметную роль играют вулканогенные образования. В нижнем течении р. Б. Пит, где вскрыты лучшие разрезы этих отложений, их изучали А. К. Мейстер, Н. Н. Гераков, Г. И. Кириченко, Б. Н. Горбунов, В. И. Вовк, Ю. А. Озерский и др. Наиболее дробную схему расчленения рассматриваемых пород предложил Г. И. Кириченко ([2],[3]), который выделил в них 7 самостоятельных свит и сопоставил их с эталонным разрезом юго-восточной части Енисейского кряжа. Ю. А. Озерский, проводивший в низовьях Б. Пита геологическую съемку (1956—1958 гг.), пришел к выводу, что развитые здесь отложения хорошо укладываются в схему расчленения верхнего протерозоя, принятую Красноярским геологическим управлением для Енисейского кряжа ([4]). Путем картирования Ю. А. Озерский выяснил основные черты структуры района и доказал правильность проводившихся Г. И. Кириченко сопоставлений сосновской свиты со свитой карточки, проследив тем самым этот важнейший маркирующий горизонт в областях развития осадочных и вулканогенно-осадочных отложений в низовьях р. Б. Пит. Вышележащие свиты Г. И. Кириченко были включены Ю. А. Озерским в состав потоскуйской и киргитейской свит.

Автор настоящей статьи в 1959 г. получил новые данные по стратиграфии вулканогенно-осадочных и осадочных отложений верхнего протерозоя нижнего течения р. Б. Пит, а также по увязке разнофациальных свит этого района между собой.

Верхний протерозой рассматриваемого района слагает сложную, так называемую Орловскую синклиналь (рис. 1). На ее восточном крыле обнажаются осадочные породы, последовательность напластования которых совпадает с последовательностью одновозрастных отложений юго-восточной части Енисейского кряжа. Это обстоятельство позволяет сопоставить разрезы западной и юго-восточной частей кряжа и с некоторой долей условности выделить на восточном крыле Орловской синклинали аналоги свит удерейской, погорюйской, карточки, красногорской, джурской, шунтарской и Серого ключа *.

На западном крыле структуры и в ее ядре в сложении верхнего протерозоя заметную роль приобретают вулканогенные образования, но они не изменяют общей последовательности пород и только как бы накладываются на нее. Поэтому представляется возможным не выделять особых свит в вулканогенно-осадочной фации тем более, что геологическим картированием в пределах Орловской синклинали (Ю. А. Озерский, М. А. Семихатов) доказаны переходы по простиранию вулканогенно-осадочных свит в осадочные.

Схемы расчленения нижних горизонтов верхнего протерозоя низовий р. Б. Пит, предложенные Г. И. Кириченко ([2]) и Ю. А. Озерским, хорошо

* Первые 5 свит в районе впервые выделил Г. И. Кириченко; отложения шунтарской свиты он считал красногорскими, а породы свиты Серого ключа выделял в орловскую свиту и сопоставлял их с низами ослянской серии.

согласуются между собой; подтверждаются они и нашими работами, что позволяет нам бегло остановиться на этой части разреза и основное внимание уделить наиболее спорным его верхним горизонтам.

Древнейшие породы, участвующие в сложении Орловской синклинали, относятся к погорюйской свите. На восточном крыле складки они представлены обычными для нее темными филлитовидными, нередко алевритовыми сланцами и алевролитами, а на западном крыле — теми же породами с прослоями от 0,2 до 50 м туфов и туфопесчаников в нижней части. За пределами Орловской синклинали погорюйская свита последовательно подстилается филлитами удерейской и горбилокской свит, а на крыльях синклинали согласно перекрывается свитой карточки.

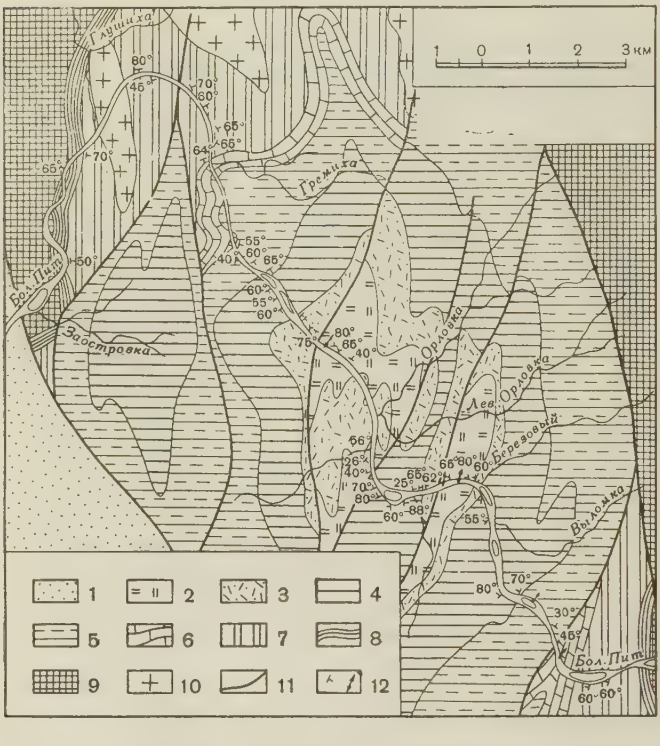


Рис. 1. Схематическая геологическая карта бассейна нижнего течения р. Б. Пит (по наблюдениям автора и по данным Г. И. Кириченко, С. Г. Петрова и Ю. А. Озерского). *1*— нижний кембрий, *2—9* — верхний протерозой; *2*, *3* — свита Серого ключа (*2* — верхняя подсвита, *3* — нижняя подсвита), *4*, *5* — шунтарская свита (*4* — верхняя подсвита, *5*— нижняя подсвита), *6* — джурская свита, *7* — красногорская свита, *8* — свита карточки, *9* — погорюйская свита; *10* — граниты; *11* — главнейшие разломы; *12* — элементы залегания

На востоке района свита карточки в нижней части представлена светло-серыми и оранжевыми плитчатыми кремнистыми известняками, с линзами кремня и прослоями коричневых известково - глинистых сланцев (100 — 120м), а в верхней — грязно-вишневыми и сиреневыми, полосчатыми, глинисто-известковистыми сланцами, с прослоями и пачками таких же как и ниже, известняков (120—150 м). На западе эта свита сложена толстослоистыми серыми известняками и доломитами, при выветривании приобретающими оранжевый цвет. Среди них залегают прослои до 5 м туфопесчаников и туфов, а в верхней части туфоконгломераты и два пласта внутриформационных конгломератов. Мощность описанных пород 300—350 м.

Стратиграфически выше залегает сланцевая свита, параллелизуемая с красногорской *. На восточном крыле Орловской синклинали она связана постепенным переходом со свитой карточки и представлена мощной (1500—1700 м) толщей глинистых филлитовидных сланцев, внизу — зеленовато-серых, с пачками черных, выше — черных, полосчатых, нередко с хлоритоидом, с прослоями алевролитов и пачкой известняков и доломитов. На западном крыле синклинали красногорская свита залегает согласно на свите карточки и представлена в общем такими же породами мощностью

* В разрезах юго-восточной окраины Енисейского кряжа между свитой карточки и красногорской местами выделяется аладьинская свита. В низовьях р. Б. Пит ее литологические аналоги отсутствуют.

1500—2000 м, претерпевшими более сильный метаморфизм за счет близости к гранитам. Примерно в середине свиты сланцы в 40-метровой пачке чередуются с пластами туфопесчаников. Г. И. Кириченко по кровле этой пачки проводит границу крутошиверской и бурмакинской свит, которые он сопоставляет со всей тунгусикской серией эталонного разреза ([2],[3]). Эти сопоставления в свете новых данных не могут быть приняты, так как описанные породы на обоих крыльях Орловской синклинали (рис. 1) согласно перекрываются карбонатной свитой, которая по составу, стратиграфическому положению и содержащимся в ней строматолитам хорошо сопоставляется с джурской свитой — второй снизу свитой тунгусикской серии.

Джурская свита на восточном крыле Орловской синклинали представлена толстослоистыми и массивными серыми и светло-серыми доломитами и реже известняками, мощностью около 400 м. На западе, по р. Б. Пит выше устья р. Гремихи, свита сложена светло-серыми и серыми массивными известняками, нередко доломитизированными, с пластами строматолитовых разностей. Мощность свиты здесь 500—550 м.

Вышележащие породы, относимые нами к шунтарской свите, на восточном крыле Орловской синклинали контактируют с джурской свитой по разлому, а на западном крыле связаны с ней постепенным переходом. На востоке нижняя подсвита шунтарской свиты сложена черными и темно-серыми глинистыми, углисто-глинистыми и глинисто-алевритовыми сланцами, с прослоями серого кварцитовидного песчаника и пластами известняков и доломитов. Мощность подсвиты приближенно может быть оценена в 500—800 м. Разрез подсвиты на западном крыле Орловской синклинали отличается лишь несколько повышенной ролью алевролитов и песчаников в разрезе. Верхняя подсвита шунтарской свиты, мощностью около 1000 м, на востоке представлена такими же, как и ниже, сланцами, содержащими прослои и пачки зеленовато-серых глинисто-хлоритовых, иногда хлорито-серицитовых сланцев и песчаников, а в нижней части — и пачки серых массивных известняков. Одновозрастные породы на западном крыле Орловской синклинали представлены в нижней своей части неправильным чередованием зеленовато-серых серых и иногда вишневых* глинистых и глинисто-известковистых сланцев, известняков и мергелей с редкими пластами основных эффузивов и их туфов. Мощность этой пачки около 400 м. Верхняя часть подсвиты мощностью 600—800 м сложена черными глинистыми и глинисто-алевритовыми сланцами с прослоями алевролитов и местами с пластами основных эффузивов, их туфов и туфопесчаников в верхней части.

Стратиграфически выше залегает свита Серого ключа. Нижняя ее подсвита представлена серыми полосчатыми, толстослоистыми известняками и доломитами, строматолитовыми известняками, подчиненными им глинистыми и глинисто-известковистыми сланцами, пластами и небольшими пачками основных эффузивов, их туфов, туфобрекчий и туфопесчаников. Наиболее широкое развитие вулканогенные породы и глинистые сланцы в составе подсвиты имеют на западе нашего района, по р. Б. Пит ниже устья р. Орловки. К востоку роль эффузивных пород постепенно сокращается, а слоистые известняки в значительной мере замещаются массивными строматолитовыми (Б. Пит, ниже ручья Березового). В крайнем восточном разрезе по р. Б. Пит, у устья ручья Березового вулканогенные породы почти полностью исчезают из состава нижней подсвиты свиты Серого ключа, а строматолитовые известняки вновь переходят в слоистые, полосчатые разности, не отличимые от аналогичных пород верхней подсвиты. Параллельно с фациальными изменениями подсвиты происходит сокращение ее мощности от более чем 500 м на западе до 200—250 м на востоке района. По-видимому, рассмотренная подсвита является не столько стратиграфическим, сколько фациальным комплексом, и возведение ее в ранг подсвиты является в значительной мере условным.

* Максимальное развитие вишневые сланцы имеют в ядре грабенсинклинали в бассейне р. Заостровки.

Верхняя подсвита свиты Серого ключа, видимой мощностью 600 м, сложена серыми и желтовато-серыми тонкополосчатыми слоистыми известняками и реже доломитами, с редкими прослоями глинистых сланцев и иногда гравеллитов с обломками тех же сланцев и известняков. Весьма характерно для известняков неравномерное распределение в них глинистого материала, отчего на поверхностях выветривания породы приобретают карровую бороздчатость и конгломератовидный облик. Такие известняки весьма типичны для свиты Серого ключа верхнего течения р. Б. Пит.

Свита Серого ключа (орловская) по Г. И. Кириченко венчает разрез верхнего протерозоя низовий р. Б. Пит и выполняет наиболее прогнутые части синклинали (рис. 1). Более молодые породы в низовьях р. Б. Пит представлены красноцветными песчаниками и доломитами нижнего кембрия ([5]) и отделены от докембрия разломом.

К востоку от Орловской синклинали в составе верхнего протерозоя вулканогенные породы неизвестны, а к северу и к югу от нее по простиранию структуры встречаются в ряде пунктов: по рр. Глотихе и Чапе у устья Девятки, в нижнем течении рр. Кутукас, Солохи, в верховьях Н. Сурнихи и Гаревки (О. П. Горяинова и Э. А. Фалькова), по р. Тис выше Волоковой, у прииска Неразгаданного, в истоках р. Вороговки (Ф. П. и Е. К. Ковригины), на правобережье Енисея выше устья Ангары (Л. И. Антоновская). Здесь пласты и пачки основных, средних и иногда кислых эффузивов, их туфов и туфопесчаников залегают в погорюйской и удерейской свите. Более молодые докембрийские свиты в указанных районах неизвестны, но по аналогии с Орловской синклиналью можно предполагать, что и в их сложении здесь встречался вулканогенный материал. В верховьях р. Вороговки прослои туфов основных эффузивов известны в чividинской свите нижнего кембрия ([1]).

Западная граница распространения вулканогенно-осадочных отложений верхнего протерозоя Енисейского кряжа неизвестна, так как в междуречье Кутукаса и В. Сурнихи эти породы занимают западное, краевое положение в области выходов докембрия на поверхность. Крайние же восточные из названных выше пунктов, растянувшиеся цепочкой с севера на юг на 400—450 км, располагаются в той зоне, которая в нижнем кембрии вошла в состав восточного крыла так называемого Кийско-Лебяжинского поднятия, разделявшего нижнекембрийскую миогеосинклиналь на два самостоятельные прогиба ([5]). Более западные из этих пунктов тяготеют к своду и западному крылу того же поднятия. Вряд ли подобная связь случайна. Кийско-Лебяжинское поднятие в значительной мере обусловлено глубинными разломами ([5]). Пространственная приуроченность верхнепротерозойских эффузивов к участкам, впоследствии вошедшим в состав названного поднятия, позволяет сделать вывод о том, что и в докембрии эта зона отличалась от смежных областей большой тектонической активностью. По-видимому, глубинные разломы, контролировавшие в нижнем кембрии структуру региона, существовали и в верхнем протерозое и временами служили подводящими каналами для вулканогенных образований. Вне зоны, тяготеющей к Кийско-Лебяжинскому поднятию, собственно эффузивы в составе верхнего протерозоя Енисейского кряжа пока неизвестны, и лишь в одном месте (в истоках р. Б. Мурожной) Л. И. Антоновской описаны тонкие послои туфов кварцевых альбитофиров в удерейской свите.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
19 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Н. Григорьев, М. А. Семихатов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 11 (1958). [2] Г. И. Кириченко, Тр. Междуведомств. совещ. по разраб. униф. страт. схем Сибири, 1958. [3] Г. И. Кириченко, Геол. стр. СССР, 1, 1958. [4] А. В. Лесгафт, Тр. Междуведомств. совещ. по разраб. униф. страт. схем Сибири, 1958. [5] М. А. Семихатов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 7 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ГЕОЛОГИЯ

Г. П. ТАМРАЗЯН

ОБ ОДНОЙ ВАЖНЕЙШЕЙ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ЮЖНО-КАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ

(Представлено академиком А. А. Полкановым 28 XI 1959)

О строении Южно-Каспийской тектонической впадины до сих пор известно очень мало, хотя прилегающие с востока (Западная Туркмения) и в особенности с запада (Восточный Азербайджан) территории изучены весьма полно. Этот пробел в познании тектонической природы Южно-Каспийской впадины в последние годы восполняется геофизическим изучением строения морской территории. Однако последнее детально охватывает главным образом прибрежные районы моря, с глубинами обычно в несколько десятков метров и только в самое последнее время—включая и первые сотни метров. Наиболее глубоководная центтальная часть Южно-Каспийской впадины до сих пор оставалась совершенно не изученной с геологической стороны. Даже рельеф дна моря в этой глубоководной части изучен недостаточно, а промеры глубин моря носили обычно спорадический характер.

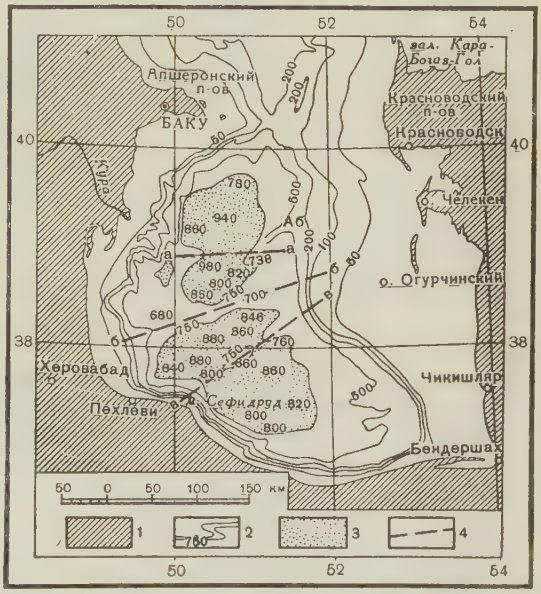


Рис. 1. Южно-Каспийская впадина. *1* — суша; *2* — изобаты; *3* — глубины моря свыше 750 м; *4* — оси поперечных пережимов — валов: *а* — безымянный пережим и расположенный вблизи него хребет Абиха (*Аб*), *б* — Южно-Каспийский подводный вал, *в* — Сефидруд-Огурчинский вал

Между тем проблема строения Южно-Каспийской тектонической впадины имеет большой научный интерес и приобретает громадное практическое значение, так как эта впадина является вместилищем огромных ресурсов нефти и газа. Но вопрос о выяснении структурных особенностей Южно-Каспийской впадины и глубоководных ее участков является безотлагательным.

Проведенные в последнее время во многих районах Южно-Каспийской впадины тщательные промеры глубин дна моря позволяют подойти к вопросу о региональных особенностях подводного рельефа. Вместе с тем на основе подробных геологических и геофизических исследований в изученных районах Южно-Каспийской впадины установлена связь рельефа морского дна с тектоническими формами развитых здесь комплексов отложений: положительные элементы рельефа морского дна обычно всюду приурочены к антиклинальным поднятиям, тогда как понижения рельефа приурочены к синклинальным и мульдовым участкам.

Такая тесная генетическая связь положительных и отрицательных форм подводного рельефа с положительными и отрицательными структурными формами в условиях интенсивного развития тектонических движений в Южно-Каспийской впадине, при наличии новейших данных по батиметрии, позволяет нам выявить некоторые важнейшие особенности строения этой впадины.

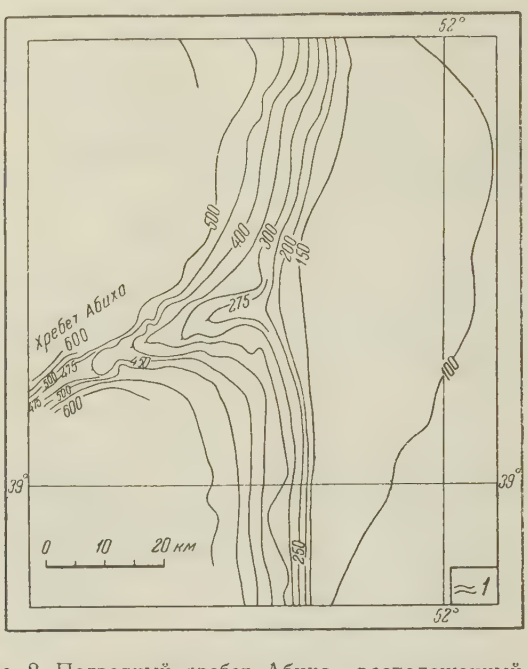


Рис. 2. Подводный хребет Абиха, расположенный в центральной части Южно-Каспийской впадины. *1* — изобаты

Как видно на батиметрической карте Южно-Каспийской впадины * (рис. 1), последняя подразделяется на две котловины (впадины, чаши), отделенные друг от друга подводным барьером — северную с максимальной глубиной около 1 км и южную с максимальной глубиной около 0,9 км. Разделяющий северную и южную котловины барьер возвышается над ними на 200—300 м, имея гипсометрическую отметку 700 м и менее. Этот подводный барьер, названный нами Южно-Каспийским подводным валом, протягивается, как это видно на рис. 1, в восточно-северо-восточном направлении (примерно по линии Херовабад на юго-западе и о. Огурчинский на северо-востоке). Южно-Каспийский подводный вал отчетливо выделяется прежде всего в губоководной части моря (изобаты 200, 300, 500 м и др.).

Рис. 1 показывает также, что в подводном рельефе, кроме основного Южно-Каспийского подводного вала, намечаются еще два пережима — одни севернее, а другой южнее него **.

---

* В основу этой батиметрической карты положена карта Каспийского моря из Атласа мира, изданного в 1954 г. Главным управлением геодезии и картографии. Вместе с тем в карту введены значительные уточнения, дополнения и исправления, сделанные на основе тщательных промеров глубин Каспийского моря и относящиеся прежде всего к северному (районы Апшеронского порога и прилегающих с юга территорий) и восточному бортам Южно-Каспийской впадины (море), а также к западному борту и центральным участкам ее.

** Южнее расположенный пережим прослеживается от мыса Сефидруд на южном побережье Каспийского моря, через батиметрически ясно очерчиваемый выступ (изобаты 50, 100, 200, 500 и 750 м), далее через подводное поднятие в центральной части южной котловины Южно-Каспийской впадины (изобата 750 м, отметка 660 м), и новый, но уже обращенный в обратную сторону батиметрический выступ (изобата 750 м) и далее в сторону банки Ульского и о. Огурчинского. Таким образом, это Сефидруд-Огурчинское подводное поднятие протягивается в северо-восточном направлении, разделяя южную котловину Южно-Каспийской впадины на две части.

Севернее расположенный пережим разделяет на две части северную котловину Южно-Каспийской впадины. Этот пережим выяснен еще недостаточно полно. Однако с восточной стороны он хорошо обрисовывается ранее неизвестным подводным горным хребтом, отходящим от восточного склона Южно-Каспийской впадины в юго-западном направлении (рис. 2). Этот подводный хребет, названный нами хребтом академика Абиха, отчетливо выявляется с глубины 250 м. По изобатам 275, 300, 350, 400, 450, 500, 550 и 600 м хр. Абиха отчетливо прослеживается в юго-западном направлении на расстоянии 40—50 км и далее. Дальнейшее юго-западное продолжение и окончание хребта не оконтурено, так как здесь нет еще детальных работ по измерению глубин моря. Однако этот хребет несомненно продолжается далее на юго-запад и, вероятно, его продолжению обязан пережим северной котловины Южно-Каспийской впадины с восточной стороны (изобата 750 м).

Таким образом, Южно-Каспийская впадина осложнена серией поперечных ее простиранию пережимов — подводных поднятий: основным Южно-Каспийским подводным валом и двумя другими недалеко и по разные стороны от него располагающимися валами. Все эти три подводные поднятия, возможно на глубине тесно связанные между собой, вследствие установленной связи батиметрии Южно-Каспийской впадины с тектоническими элементами, несомненно отражают структурные поднятия этой впадины.

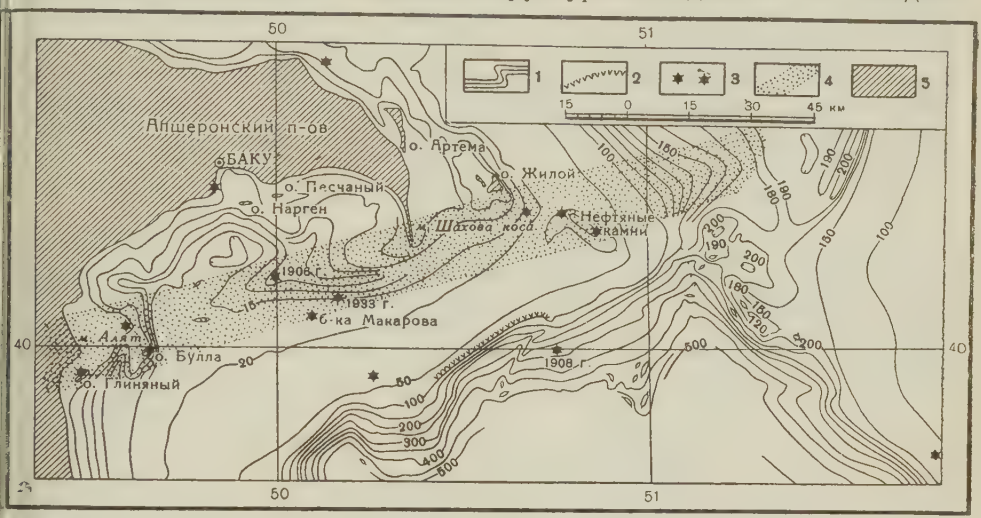


Рис. 3. Строение подводного рельефа северного борта Южно-Каспийской впадины. *1* — изобаты (батиметрическая карта составлена автором, 1957 г.); *2* — уступы в рельефе морского дна; *3* — морские грязевые вулканы; *4* — Бакинский вал; *5* — суша. Батиметрические выступы на глубинах свыше 50 м соответствуют антиклинальным поднятиям

Простирание всех подводных пережимов Южно-Каспийской впадины примерно восточно-северо-восточное и северо-восточное. Если учесть, что Каспийский перешеек (рис. 1, Апшеронский полуостров, Апшеронский архипелаг, Апшеронский порог и вплоть до Красноводского и Челекенского полуостровов) представляет ([1]) по существу также пережим Каспийского моря *, которым последнее делится в целом на две части (Средне-Каспийскую впадину ** с прилегающим Северным Каспием и Южно-Каспийскую впадину), то оказывается, что имеет место закономерное изменение направления геоморфолого-структурных пережимов с севера на юг: каждый южнее расположенный пережим (вал) простирается все в более отличном от широтного простирания направлении, отклоняясь все более к северо-востоку ***.

Такое простирание структурных пережимов свидетельствует о важной роли стабильной структуры Красноводского полуострова, входящей в состав палеозойской платформы с более молодым чехлом ([5]), при возникновении крупных волн стяжений земной коры в процессе тектонических движений в Южно-Каспийской впадине. Последняя в крупном плане деформировалась так, что образующиеся крупные волны сжатия ориентированы на востоке примерно в сторону древней стабильной структуры Красноводского полуострова, тогда как на западе и юге они веерообразно расходятся.

---

* Северная часть Южно-Каспийской впадины отличается изрезанностью, что видно на детальной батиметрической карте (рис. 3) этой территории (галсы проложены на расстоянии в основном 0,8—1,5 км и менее).

** Поперечные пережимы намечаются, хотя в значительно меньшей мере, в пределах и Средне-Каспийской впадины.

*** Наличие примерно антикавказского направления дислокаций в Южно-Каспийской впадине подтверждает точку зрения ряда исследователей ([2—4]) и др.) о том, что антикавказское направление складчатости играет значительную роль в тектонике Крымско-Кавказской геологической провинции.

Южно-Каспийская впадина в геотектоническом отношении представляе в целом срединный массив, который огибается почти со всех сторон неогено во-антропогеновой складчатостью. Прилегающие более молодые складч тые системы огибают почти со всех сторон этот жесткий древний срединны массив, который временами мог быть источником сноса терригенных мат риалов в опускавшиеся участки прилегающих территорий. Во время вер нетретичной складчатости, когда формировались прилегающие территории устойчивый Южно-Каспийский срединный массив занимал положени как бы промежуточное между геосинклинальной областью и платформо и в это время в нем образовывались в основном крупные складчатые форм (типа валов) и формировались (отчасти оживлялись) крупные разломы, с значительными перемещениями вдоль них. В центральной части Южно-Ка пийской впадины следует допустить, скорее всего, не погружение, а возды мание более древних геологических формаций и утонение (или тенденци к утонению) верхнего осадочного чехла.

Выявленные особенности строения Южно-Каспийской впадины, в то числе наличие поперечных пережимов—валов, имеют чрезвычайно важно значение, так как к ним, так же как и к Апшероно-Красноводскому (Чел кенскому) пережиму, приурочены богатейшие нефтяные и газовые место рождения.

Институт геологии им. И. М. Губкина
Академии наук АзербССР

Поступило
26 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. П. Тамразян, Докл. АН АзербССР, № 3 (1956). [2] Г. П. Тамразян ДАН, **118**, № 4 (1958). [3] Г. П. Тамразян, ДАН, **124**, № 6 (1959). [4] М. А. Кашкай, Г. П. Тамразян, Тр. Совещ. по тектонике Альпийской геосинклинально области юга СССР, Баку, 1956. [5] А. Л. Яншин, Сборн. памяти акад. А. Д. Архан гельского, Изд. АН СССР, 1951.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ПЕТРОГРАФИЯ

Г. Н. ПОРЫВАЕВА и Л. Ф. АЖГИРЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛА ИНТРУЗИИ НА МИКРОКОМПОНЕНТЫ УГЛЯ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 24 XI 1959)

Локальное распространение спекающихся углей среди одновозрастных третичных бурых и длиннопламенных углей Сахалина местные геологи объясняют проявлением в этих районах контактового метаморфизма.

Химико-технологическое изучение сахалинского угля из приконтактной зоны показало, что изменения, происходящие под влиянием тепла интрузий, существенно отличаются от тех, которые происходят в угле в условиях регионального метаморфизма ([5]).

Петрографическое изучение прозрачных полированных шлифов угля, взятого из проконтактной зоны, не только подтвердило сделанное ранее заключение об отсутствии нормального метаморфизма, но и дало новые данные об изменениях, происходящих в угле под действием интрузивных тел.

В настоящее время ни у кого из исследователей не вызывает сомнения неодинаковый характер изменения микрокомпонентов угля в процессе регионального метаморфизма и при нагреве в лабораторных условиях ([1-4,7]). В то же время данных о том, каким изменениям подвергаются микрокомпоненты в природных условиях под влиянием тепла изверженных пород в районах, спекаемость углей которых объясняется контактовым метаморфизмом, в литературе не отмечено. В связи с этим представляло определенный интерес провести петрографическое и химико-технологическое исследование углей, испытавших контактовый метаморфизм.

Пробы для исследования были отобраны на шахте № 15 Лесогорского района Сахалина по пласту IIIв тремя профилями по 12—20 м, начиная непосредственно от контакта с изверженным телом, через каждые 0,5—2 м, условно обозначенным ИН-1, ИН-2, ИН-3. Для сравнения были также отобраны пробы неизмененного угля в точках, расположенных вне зоны действия тепла изверженных пород.

Во избежание влияния на свойства угля разного петрографического состава и возможной фациальной изменчивости, опробование было проведено по одной верхней угольной пачке пласта. Результаты исследования химико-технологических свойств кратко приведены в табл. 1.

Петрографическое изучение угля шахты № 15 в целом, а также пласта IIIв и его верхней угольной пачки вне зоны контакта с интрузией показывает, что формирование его протекало в условиях восстановительной среды хорошо обводненного слабопроточного болота с травянистой и кустарниковой растительностью. Уголь в основном представлен кларено́м, сложенным α- и γ-витренитом с хорошо гелифицированной основной массой, состоящей из микстогелита (ксилопаренхо-аттрита). Фюзенизированные ткани отсутствуют, а незначительные обрывки их, встречаемые изредка, на качестве угля не могут отразиться.

Уголь под микроскопом в тонких шлифах имеет яркий оранжево-красный цвет. Почти во всех шлифах отмечаются фрагменты γ-витренита, полости клеток которого заполнены смолой in situ желтоватого цвета. Фрагменты тканей имеют несколько большую четкость очертаний, хотя во многих слу-

чаях, в силу глубокого процесса гелификации, не вполне отчетливы на фон основной ксиловитреновой массы.

Изучение полированных шлифов угля, претерпевшего влияние тепл интрузии, показало, что у контакта уголь подвергался обычному термичес кому разложению с образованием кокса и летучих газообразных продуктов В зоне, следующей за коксом, внешне уголь почти ничем не отличается о

Таблица 1

Профиль опробования и расстояние от контакта	W^a	A^c	V^r	$Q_б^r$	Спекаемость	Пластометрия, мм		Характер коксовых корольков
						X	Y	
ИН-2; 1,5 м	1,5	10,4	10,4	—	—	—	—	Порошок
2,25 м	1,4	6,9	20,4	8304	2,2	—	—	Слипшийся
7 м	1,4	11,4	31,3	8348	9,5	—	—	»
20 м	1,6	7,0	31,1	8464	10	37	7	Спекшийся
ИН-3 1,5 м	1,7	24,1	21,0	—	—	—	—	Порошок
2,5 м	1,8	6,2	29,6	8364	8,8	—	—	Спекшийся
5,5 м	1,7	6,8	30,7	8389	9,1	—	—	»
20,0 м	1,5	7,1	32,8	8460	13	32	5	»
Уголь вне зоны действия тепла интрузии блок А	1,5	10,0	39,2	8452	18,3	41	13	Сплавлен, вспуче
лава 305	1,8	14,7	39,3	8450	16,3	40	14	» »
лава 345	1,5	8	37,1	8454	24	36	14	» »

неизмененного угля (если не считать чуть заметного более яркого блеска), н под микроскопом ясно видны прошедшие глубокие изменения. При это особенно характерно то, что не все микрокомпоненты угля одинаково реаги ровали на повышенную температуру. Так, если в приконтактной зоне н

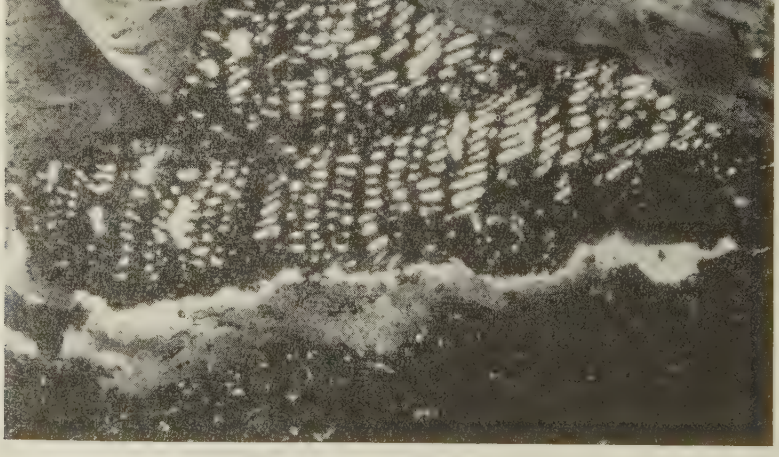


Рис. 1. Фрагмент «фюзенизированной» ткани в угле. ИН-3. 120 ×

расстоянии 0,8—2 м в ту и другую сторону от контакта произошло полно ококсование всего органического вещества угля с образованием сплавле ного пористого кокса, то по мере удаления от интрузии, т. е. с понижение температуры прогрева, количество ококсованных тканей-фрагментов з закономерно уменьшается; но и в 20 м от контакта ококсованные ткани в угл еще встречаются в виде компонентов, сходных с фюзено-аттритом.

Эти ококсованные ткани (рис. 1) в угле имеют большое сходство с фюзенированными тканями первичного происхождения и первоначально были, как показали наши наблюдения, фрагментами Δ-витренита, которые, по-видимому, как менее стойкие к нагреву, плавились и разлагались с образованием пористых тел, иногда с сохранением первоначальной формы и выделением летучих газообразных продуктов.

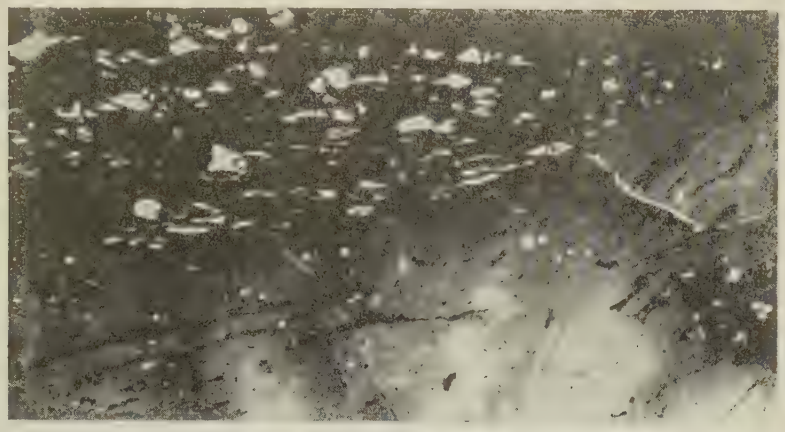
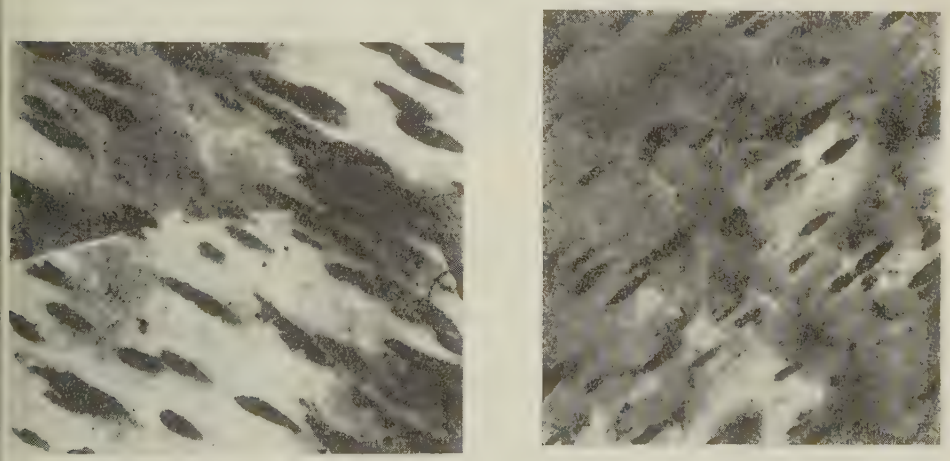


Рис. 2. Образование мелкой неравномерной пористости в угле. 120×

Мелкая неравномерная пористость создает структуру β-фюзенита (рис. 2). Впоследствии эти поры заполнялись минеральными веществами — кальцитом и пиритом.

Выделявшиеся в процессе разложения угля летучие продукты передвигались и конденсировались в более далекой от контакта и холодной зоне в виде вытянутых темных, почти черных, ориентированных под углом 60°



а *б*

Рис. 3. Капли сконденсировавшегося «дегтя» в угле. *а* — 7 м от контакта, ИН-2; *б* — 4 м от контакта, ИН-3. 120×

наслоению, полупрозрачных капелек «дегтя», размером 0,06—0,15 × × 0,03—0,06 мм (рис. 3). Зоны со сконденсировавшимся дегтем отмечены во всех трех профилях опробования. Эти капельки отвердевшего «дегтя» представляют новообразования в угле и имеют вторичное происхождение.

Наличие капелек «дегтя» в угольном веществе отразилось на выходе летучих веществ угля этой зоны, что видно из табл. 2.

Под влиянием тепла интрузии изменяет цвет основная масса угля: от я кой оранжевато-красной вне зоны контакта до красного и красновато-кори невого с приближением к контакту,— что должно соответствовать цве угля технологических марок ПЖ-К и ПС-Т. Но спекаемость угля в зо действия тепла интрузии (20 м) не превышает 10—13, а платометрическ показатели $X = 32—37$ мм, $Y = 5—7$ мм, в то время как для этого угля в зоны контакта характерны спекаемость 18—20, $X = 40—41$ и $Y = 13—14$ м

Таблица 2

Профиль опробования	Зона, в которой отмечены капли «дегтя»		Конец зоны опробования	
	расстояние, м	$V^г$, %	расстояние, м	$V^г$, %
ИН-1	5,6	30	12	28,5
ИН-2	5—12	31—32,7	15—18	30
ИН-3	2,5—4	29,6—32,2	6—12	30—30,8

Изменения γ-витрени и смолоподобных обра ваний, выполняющих л лости клеток, выразили в интенсивности окраски коричневато - оранжево цвета.

Следовательно, измен ние выхода летучих в ществ, изменение инте сивности окраски осно ной массы и форменн элементов гумусового угля под влиянием тепла интрузий до характерн для углей ПЖ, К, ПС еще не означает приобретения углем химико-те нологических свойств, подобных свойствам углей, подвергшихся реги нальному метаморфизму.

По-видимому, процессы полимеризации, прошедшие в угле под влияни тепла интрузий и приведшие к изменению интенсивности окраски угольно вещества, не тождественны полимеризации в условиях нормального ме морфизма, когда неспекающийся уголь приобретает свойства жирного угл

Наличие в углях с высокой степенью гелификации вещества ококсова ных тканей, капель «дегтя» и усиление интенсивности окраски угольно вещества при сохранении четкости очертаний фрагментов растительн тканей в сочетании с ухудшением химико-технологических свойс может служить отличительным признаком контактового метаморфизма.

Подобное явление отмечено при изучении шлифов угля шахты № 4 Углегорского района Сахалина. Возможно, что аналогичное явление буд иметь место при более внимательном изучении и в Александровском райо метаморфизм углей которого (жирные и коксовые) объясняется также вли нием тепла изверженных пород.

Поступило
23 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Геолого-углехимическая карта Донбасса, в. 8, 1954. [2] З. В. Ергольска Тр. Центр. научно-иссл. геол.-разв. инст., в. 128, 1939. [3] К. С. Пермитина, Т Лаб. геол. угля АН СССР, в. 6, 1956. [4] М. Е. Попова, К. С. Пермитина, Т первого Всесоюзн. совещ. по химии и генезису твердых горючих ископаемых, Изд. АН ССС 1953. [5] Г. Н. Порываева, ДАН, **116**, № 3 (1958). [6] В. С. Яблоков и д Атлас микроструктуры углей Донецкого бассейна, Изд. АН СССР, 1955. [7] И. И. А мосов, Я. М. Аммосова, Тр. Инст. горючих ископ. АН СССР, 8, 1958.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ПЕТРОГРАФИЯ

К. А. ШУРКИН и М. Е. САЛЬЕ

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЗМА ПЕГМАТИТОВ СЕВЕРНОЙ КАРЕЛИИ

(Представлено академиком А. А. Полкановым 21 XI 1959)

В русской литературе генезис слюдяных и керамических пегматитов Северной Карелии неоднократно обсуждался ([1–5]), хотя их валовой химический состав, знание которого важно в теоретическом и практическом отношениях, еще мало изучен.

Известны данные пересчета на химический состав количественно-минерального состава пегматитов, установленного или графическим путем ([6]), или по содержанию (по данным эксплуатации) кондиционных сортов

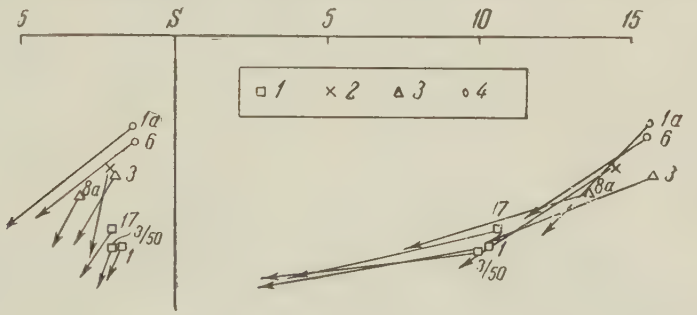


Рис. 1. Диаграмма средних химических составов опробованных пегматитов. *1* — плагио-мусковитовые жилы (№№ 1; 3/50; 17); *2*— плагиоклазовые жилы (жилы Карманного озера); *3* — микроклин-плагиоклазовые жилы (№№ 3, 8а); *4*— плагио-микроклиновые (№№ 1а, 6)

керамического сырья и слюды ([7]); существуют также разрозненные анализы штуфных проб пегматита с различной структурой.

Недостаточная полнота этих способов определения среднего химического состава пегматитов очевидна.

С целью наиболее точного познания особенностей химизма пегматитов Северной Карелии в Лаборатории геологии докембрия АН СССР (М. Е. Сальье, под руководством К. А. Шуркина) начаты специальные исследования месторождений Чупинского района, включающие их валовое опробование.

В 1957 г. было опробовано 8 жил, по которым отобрано 49 частных проб. Пробы распределялись по возможно более равномерной сетке, охватывающей пегматитовые жилы как по падению, так и по простиранию, и отбирались по всей мощности жил сплошной бороздой; вес частных проб, в зависимости от мощности и строения жил, колебался от 20 до 500 кг. Из материала частных проб составлялась (как средне-взвешенное по мощности) средняя проба по каждой жиле в целом (табл. 1).

Опробованные жилы подразделяются на четыре типа: 1) плагио-мусковитовые пегматиты (слюдяные месторождения), залегающие в гиперглиноземистых биотитовых гнейсах лоухской свиты (жилы № 1 и № 17 Малиновая варака, № 3/50 Перти-варака); 2) плагиоклазовые пегматиты, бедные мусковитом, секущие массивы габбро-норитов (жила № 1—1в Карманное

Таблица

Химический и минеральный состав (в процентах) некоторых типов пегматитовых ж
Северной Карелии (анализы средних проб)

	Карманное озеро ж.№№ 1—1в	Перти-варака ж. № 3/50	Малиновая варака		Перти-варака ж. № 8а	Будаиха ж. № 3а	Хето-Ламбино	
			ж. № 1	ж. №17			ж. № 6	ж. №
Число частных проб	6	9	7	6	4	5	5	7
Общий вес частных проб в кг	270	395	2310	1130	156	2050	990	1960
Результаты химического анализа средних проб								
SiO_2	72,44	75,05	75,20	74,25	70,71	70,19	72,42	73,1
TiO_2	—	0,02	0,02	0,10	0,04	0,02	—	сл.
Al_2O_3	16,36	15,35	15,22	14,93	17,25	17,28	15,10	14,8
Fe_2O_3	0,50	0,56	0,80	0,56	0,95	0,41	0,93	0,4
FeO	0,30	0,34	0,34	0,40	0,33	0,57	0,29	0,4
MnO	—	0,01	сл.	—	—	0,01	—	—
MgO	0,89	0,59	0,48	0,67	0,60	0,64	0,53	0,5
CaO	1,88	1,86	1,67	1,81	2,64	1,77	1,19	1,1
Na_2O	5,74	3,54	3,53	3,21	4,19	4,81	3,43	3,3
K_2O	1,62	1,78	2,08	2,58	2,94	3,96	5,82	5,9
H_2O	0,20	0,20	0,09	0,19	0,20	0,04	0,18	0,0
П.п.п.	0,89	1,20	0,99	1,48	0,74	0,66	0,53	0,5
Сумма	100,82	100,50	100,42	100,18	100,59	100,36	100,42	100,4
Аналитики	В. Д. Бугрова, Е. Е. Зевелева	В. Д. Бугрова	Е. Е. Зевелева	В. Д. Бугрова	В. Д. Бугрова	З. К. Зульфикарова	М. Э. Ермолаева	З. К Зульф каро
Модальный минеральный состав (расчет по П. Ниггли)								
Кварц	26,0	40,7	40,4	39,4	26,7	21,7	25,8	26,
Альбит	49,8	32,3	32,3	29,7	37,8	42,5	30,8	30,
Анортит	9,7	9,3	8,5	9,2	13,2	8,8	5,8	5,
Микроклин	2,8	—	—	4,3	9,7	15,2	30,6	31,
Мусковит	6,8	13,9	15,3	13,5	8,7	7,7	4,0	3,
Биотит	4,2	2,8	2,5	3,2	2,9	3,6	2,0	3,
Дистен	—	0,7	0,2	—	—	—	—	—
Магнетит	0,7	0,3	0,8	0,7	1,0	0,5	1,0	0,

Примечание. Анализы производились под руководством В. С. Быковой.

озеро); 3) микроклин-плагиоклазовые пегматиты с небольшим содержан мусковита, приуроченные к гранато-биотитовым гнейсам енской св (жила № 8а Перти-варака) и к сильно мигматизированным биотитовым гн сам хетоламбинской свиты (жила № 3 Будаиха); 4) плагио-микроклино пегматиты (слюдяно-керамические месторождения), связанные с биот амфиболовыми гнейсами хетоламбинской толщи (жилы № 1а и Хето-Ламбино).

Систематизация аналитических данных по методу А. Н. Заварицк (рис. 1) показывает, что с переходом от пегматитов, обогащенных муско том, к пегматитам, богатым микроклином, происходит увеличение содер ния щелочей (a) за счет увеличения содержания калия и уменьшение личины (b) при одновременном уменьшении количества глинозема в цвет части пегматитов (a^1). Характерно изменение определяющего образ ние мусковита отношения $K_2O : Al_2O_3$ от 1 : 4 в плагио-мусковитовых матитах до 1 : 2 в плагио-микроклиновых жилах.

Более четко различия в составе опробованных пегматитов выявляются на фазовой диаграмме кварц—альбит—ортоклаз (рис. 2). На необходимость применения этой диаграммы к архейским пегматитам, состоящим, за исключением слюдяных жил, почти полностью из трех названных компонентов, обратил внимание авторов А. А. Полканов.

Анализ характера размещения точек, отвечающих модальному минеральному составу частных и средних проб на диаграмме, приводит к следую-

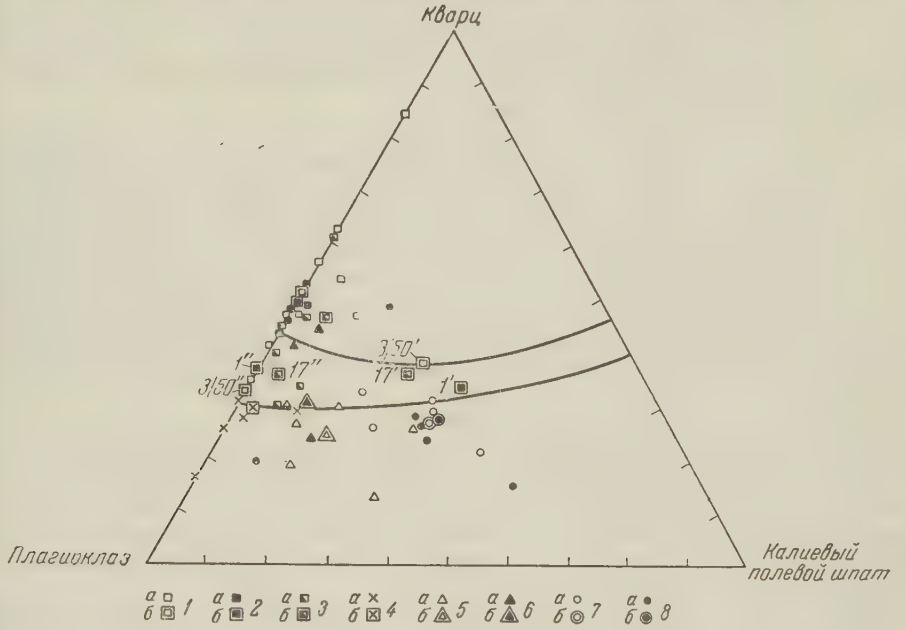


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы альбит—калиевый полевой шпат — кварц. Нижняя кривая «сухих» расплавов (*8*), верхняя кривая — для H_2O = 1000 кг/см² (*9*); *1* — жила 3/50; *2* — жила 1; *3* — жила 17; *4* — жила Карманного озера; *5* — жила 3; *6* — жила 8а; *7* — жила 6; *8* — жила 1а (*а* —частные пробы; *б* — средние пробы)

щим выводам: 1) пробы плагио-мусковитовых жил пересыщены кварцем и группируются в большинстве выше котектической линии, причем содержание кварца в частных пробах ввиду неоднородности (зональности) строения жил испытывает весьма большие колебания; 2) существенно плагиоклазовые и микроклин-плагиоклазовые жилы имеют в целом более постоянный состав, средние пробы этих жил группируются вблизи котектической линии «сухих» расплавов, частью в «поле» анхиэвтектонических составов; 3) составы частных и средних проб плагио-микроклиновых жил или близки к котектическим составам «сухих» расплавов или несколько недосыщены относительно них кварцем; 4) в целом наблюдается прямо пропорциональная зависимость содержания кварца и мусковита и намечается обратно пропорциональная зависимость в содержании кварца и микроклина. Необходимо особенно подчеркнуть пересыщенность кварцем средних проб плагио-мусковитовых жил и достаточно хорошее совпадение среднего состава других типов пегматитов с экспериментальными данными о составе наиболее низкотемпературных анхиэвтектонических расплавов. Относительная пересыщенность кварцем слюдоносных пегматитов связана с повышением содержания в них мусковита, находящегося в срастании с кварцем (кварц-мусковитовый комплекс). Следует отметить, что этот минеральный агрегат в жилах Северной Карелии включает большую часть промышленного мусковита.

В настоящее время большинством исследователей ([4,5,9,10]) признается образование кварц-мусковитового комплекса путем гидролиза полевых шпатов, т. е. после их кристаллизации. Следовательно, пересчет компонентов,

входящих в состав мусковита, на полевой шпат, при условии инертности глинозема и добавки щелочей, как это рекомендовал А. А. Полканов, до соотношения $\frac{K_2O + Na_2O}{Al_2O_3} = 1$, отвечающего наблюдаемому в полевых шпатах, позволяет установить первоначальный химический состав пегматитов, богатых мусковитом. При таком пересчете возможны два варианта в зависимости от образования мусковита по микроклину или по плагиоклазу. В обоих случаях точки проб плагиомусковитовых жил смещаются в область анхиэвтектических составов, но при добавке только K_2O они попадают в поле эвтектики плагио-микроклинового состава (рис. 2, точки с одним штрихом), а при добавлении Na_2O—в область кварц-плагиоклазовой эвтектики (рис. 2, точки с двумя штрихами).

Образование мусковита только по плагиоклазу, как это в действительности и наблюдается в большинстве наиболее богатых слюдой пегматитов, очевидно, возможно лишь в присутствии K_2O, либо первоначально находящегося в пегматитовом флюиде — расплаве (К. А. Шуркин), либо привнесенного в пегматитовую жилу позднее (М. Е. Салье). При образовании мусковита главным образом по микроклину, чем объясняется существенно плагиоклазовый состав жил, с поглощением освобождающегося избытка K_2O слюдой, замещающей плагиоклаз ([4],[5],[10]), точки составов плагио-мусковитовых жил также располагаются близ котектической кривой, но несколько левее, чем в первом случае.

Из сказанного следует, что появление мусковита в пегматитах связано главным образом с изменением отношения глинозема и щелочей и сопровождается выносом последних во вмещающие породы. Вследствие этого валовой химический состав богатых мусковитом жил, первоначально близкий к составу кварц-полевошпатовой эвтектики, существенно меняется, и происходит относительное обогащение их кварцем при сохранении абсолютного количества глинозема (около 15—16%, см. табл. 1).

Этот вывод подтверждается соответствием составу кварце-полевошпатовой эвтектики реальных составов частных проб, не затронутых процессами мусковитообразования плагио-пегматита из этих жил. Кроме того, эвтектическим соотношениям кварца и плагиоклаза почти точно отвечает состав приконтактных оторочек мелкозернистого пегматита, кристаллизующегося в жилах ранее внутренних их частей.

Таким образом, изучение валового химического состава архейских пегматитов Северной Карелии показывает, что первоначальный состав всех изученных типов жил отвечает кварц-полевошпатовой эвтектике.

Наличие пегматитов с разным количественным соотношением плагиоклаза и микроклина, по мнению К. А. Шуркина, вероятно, объясняется их происхождением в результате кристаллизации анхиэвтектического расплава, первоначальный состав которого в разных жилах был различен и находился в зависимости от состава вмещающих пород. Образование такого расплава, очевидно, следует связывать с региональным ультраметаморфизмом беломорского гнейсового комплекса, в частности с явлениями селективного плавления, т. е. с теми процессами, с которыми связано также образование мигматитов и гранитов (анатектитов) анхиэвтектического состава в Западном Беломорье ([11]).

Лаборатория геологии докембрия
Академии наук СССР

Поступило
18 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Е. Ферсман, Пегматиты, 1, Изд. АН СССР, 1936. [2] Н. Г. Судовиков, Тр. Лен. геол. упр., в. 19 (1939). [3] Г. Н. Бунтин, Зап. Лен. гос. унив. в. 9, № 49 (1940). [4] В. Д. Никитин, Зап. Всесоюзн. мин. общ., № 4 (1950). [5] В. Д. Никитин. Зап. Лен. горн. инст., № 2 (1952). [6] А. Н. Лабунцов Пегматиты СССР, 2, Изд. АН СССР, 1939. [7] П. А. Борисов, Керамические пегматиты КФ ССР, Петрозаводск, 1948. [8] J. F. Schairer, N. L. Bowen, Am. geophys. Union Meeting 16th, Washington, 1935. [9] O. F. Tuttle, N. L. Bowen, Carnegie Inst. Wash. Jear Book, № 51, 1952. [10] Д. С. Коржинский, Слюды СССР 1937. [11] К. А. Шуркин, Тр. Лаб. геол. докембрия, в. 7 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ГЕОХИМИЯ

Н. Ф. БУДЯК, член-корреспондент АН СССР Н. М. КАРАВАЕВ,
В. И. КАСАТОЧКИН и З. С. СМУТКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКОПАЕМОЙ СМОЛЫ ИЗ ТКИБУЛЬСКИХ УГЛЕЙ

Ткибульское месторождение каменного угля Кутаисского района Западной Грузии относится к юрским отложениям [1].

Смоляные включения, выделяемые из угля механически, по виду напоминают канифоль. Последовательными экстракциями в аппарате Сокслета различными растворителями смола разделена на фракции (табл. 1).

Извлеченная петролейным эфиром часть разделена на растворимую и нерастворимую в ацетоне. Последняя была омылена 5% раствором KOH. Полученные кислая и неомыляемая фракции сильно различались по элементарному составу (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика ткибульской ископаемой смолы и отдельных ее компонентов

Наименование	Количество		Мол. вес (C_6H_6)	Т. пл. в °С	Кислотное число	Эфирное число	Элементарный состав в %			Эмпирическая формула	Атомарное отношение H/C
	в г	в %					C	H	O		
Ископаемая смола	3,276	100	2000	—	—	—	84,89	11,25	3,86		1,59
Петролейно-эфирный экстракт											
нерастворим. в ацетоне	0,2357	7,2	—	163,5	0	37	83,30	10,50	6,20		1,51
раствор. в ацетоне	1,0896	33,26	1250	42	60	23	85,28	11,57	3,15	$C_{89}H_{145}O_{2,5}$	1,62
Экстракт серным эфиром	0,1480	4,50	—	—	69	50	—	—	—		
Бензольный экстракт	0,1142	3,48	1612	—	—	—	80,12	10,60	9,28	$C_{107}H_{170}O_{8,3}$	1,58
Нерастворимый остаток (I)	1,6706	50,99	—	—	—	—	86,39	11,42	2,19		1,58
Неомыляемые вещества фракции, растворимой в ацетоне							85,66	11,70	2,64		1,64
Кислые вещества фракции, растворимой в ацетоне							75,85	11,40	12,75		1,80

Таблица 2

Характеристика производных, полученных из нерастворимого остатка

Наименование	Выход в %	Элементарный состав в %				Атомарное отношение H/C
		C	H	N	O	
Твердый продукт окисления $KMnO_4$ нерастворимого остатка (II)	91,3 (от I)	84,78	11,25	—	3,97	1,59
Нитропродукт (III)	129 (от II)	60,19	6,51	6,53	26,77	1,30
Продукт восстановления нитросоединения (восстановлено Zn+KOH)	—	61,66	7,35	3,92		
Продукт восстановления нитросоединения (восстановлено станнатом)	—	57,61	7,22	4,04		

Нерастворимый остаток был окислен щелочным раствором по Бону ([3]). Окисление велось на кипящей водяной бане. После 42 час. окисление было прекращено. Регенерировано 91% неокислившегося продукта, очень близкого по составу к исходному.

Выделенные из щелочного раствора кислоты имели запах уксусной кислоты. Вследствие малого количества они не исследовались.

Неокислившийся осадок был обработан HNO_3 уд. вес 1,40 при 80—100°. В результате получился порошок ярко-желтого цвета с выходом 129% (табл. 2). Качественные реакции Яновского и Габриэля ([3]) на нитрогруппу дали положительный результат. Баланс по элементарному составу оказался следующим (в вес. процентах):

	Исходное вещество	Продукт обработки HNO_3
C	84,78	77,65
H	11,25	8,39
O	3,98	34,56
N	0,00	[8,40]

Этот баланс указывает на то, что кроме нитрования происходило значительное окисление, которое вызвало потерю углерода 7,13% и водорода 2,86% и увеличение кислорода на 11,33%, если считать на NO_2 и на 1,79%, если считать на $O\,NO_2$. Судя по спектрограмме, имеются те и другие группы.

Восстановление полученного нитропродукта в кислой среде не происходило, но гладко шло в щелочной среде как с цинковой пылью, так и со станнатом натрия, с переходом вещества в раствор. При подкислении выделялся рыхлый осадок. Результаты анализов продуктов нитрования и восстановления см. в табл. 2. Данные анализов показывают, что в процессе восстановления происходит значительная потеря азота. Это говорит о том, что продукты нитрования относятся к производным неароматического ряда. При восстановлении продуктов нитрования терпенов, в частности фенхона, наблюдалось выделение NH_3 с образованием вещества оксифенхона ([4—6]).

Вещество, растворимое в ацетоне, подверглось изменению. По истечении 10 месяцев после его выделения мы определяли кислотные и эфирные числа, которые, как оказалось, значительно увеличились. Элементарный состав показал неоднородность состава крупных кусочков и порошка, а именно: крупные кусочки содержали (%): C 84,22—84,33 и H 11,01; порошок — C 81,94—82,24 и H 11,08—11,13.

По литературным данным ([7]) в янтаре, особенно в выветрелых образцах, содержится янтарная кислота. Для идентификации янтарной кислоты она была выделена из щелочного раствора, извлечена серным эфиром и наличие ее было установлено хроматографией на бумаге.

Для исходной ископаемой смолы и части выделенных ее компонентов были изучены и.-к. спектры поглощения. Спектральные кривые пропускания были получены на регистрирующем и.-к. спектрометре ИКС-11 с призмами из NaCl и LiF. Образцы твердых веществ готовились в виде пасты в парафиновом масле (для области 5,5—14,0 μ) и полифторэтиленовом масле (в области 3,0—3,8 μ). Фракция, извлеченная из смолы петролейным эфиром, а также нейтральная неомыляемая ее часть снимались в чистом виде. На рис. 1 приводятся кривые пропускания изученных образцов и в табл. 3 вероятные отнесения полос поглощения.

В спектре исходного образца смолы имеются полосы поглощения, свидетельствующие о содержании атомной группировки $\left[-C\begin{matrix}=O\\-O-\end{matrix}\right]$ (при 5,8 и 8,5 μ).

Присутствие мостичного кислорода в веществе смолы в формах алифатических и циклических простых эфиров характеризуется полосами поглощения при 8,7 и 9,2 μ. Ряд полос поглощения в спектре (при 9,9; 11,3 и 11,8) свидетельствуют о содержании в смоле нафтеновых циклов. Полосы в

Таблица 3

Спектральная характеристика ткибульской ископаемой смолы и отдельных ее компонентов

Углеводородные группировки	λ, μ	ν, см$^{-1}$	Интенсивность					
			исходная смола	экстракт петр. эф.	неомыляемая часть экстракта петр. эф.	нерастворим. остаток	нитропродукт	амины
CH_3 вал.	3,38	2959	ср	ср	ср	сл		
CH_2 вал.	3,42	2924						
	3,50	2857	с	с	с	с		
CH_2 и CH_3 деформ.	6,9	1449						
	7,3	1370	масло	с	с	масло	масло	масло
$(CH_3)_3-C-R$	8	1250	ср	о.с	ср	—	ср	ср
$(CH_3)_2-C$	8,5	1176	с	с	с	ср	—	—
CH_2 в цикле	9,9	1010						
	11,3	885	ср	ср	ср	ср	—	—
	11,8	847,5						
$(-CH_2-)n$ скелетн. $n \geqslant 4$	13,8	724,6	масло	с	с	масло	масло	масло
Кислородсодерж. группировки								
$C=O$	5,8	1724	с	о.с	с	о.сл	с	с
$C-O$ кислот и сложных эфиров	8	1250	ср	о.с	—	—	ср	ср
$C-O$ сложных эфиров	8,5	1176	ср	с	—	сл	—	—
$C-O$ алифатич. эфиров	8,7	1149	с	сл	с	с	с	с
OH в кислотах	10,4	961,5						
	10,7	934,6	—	с	—	—	—	—
Азотсодержащие группировки								
NH_2	6,06	1650	—	—	—	—	—	с
$C-NO_2$	6,4	1563	—	—	—	—	о.с	сл
$O-NO_2$	7,7	12,99						
$N-NO_2$	8	1250	—	—	—	—	ср	—

Примечание. о. с — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, о. сл — очень слабая.

3,38; 3,42 и 3,50 μ указывают на достаточно большое содержание метильных и метиленовых групп. Отсутствие характерных полос вблизи 3,3 и 6,2 μ, отвечающих валентным колебаниям связей С—Н и сопряженным [С=С] в ароматических группировках, указывает на неароматическую природу вещества смолы.

В спектре остатка после экстракции бензолом, петролейным эфиром и серным эфиром по сравнению с исходной смолой наблюдается почти полное исчезновение полос при 5,8; 8 и 8,5 μ. Это подтверждает практически полное извлечение веществ, содержащих карбонильные, сложноэфирные и другие карбонилсодержащие группировки. Наличие в спектре нерастворимого остатка интенсивных полос при 8,7 и 9,2 μ указывает на преобладание мостичного кислорода в форме алифатических и циклических простых эфиров. В спектре петролейно-эфирного экстракта имеются интенсивные полосы поглощения, отвечающие наличию карбоксильных и сложноэфирных группировок, а также слабые полосы, характеризующие алифатические и циклические простые эфиры (табл. 3).

Спектры нитро- и аминопродуктов нерастворимого остатка не содержат полос поглощения при 9,2, 9,9, 11,3 и 11,8 μ, имеющихся в спектре самого остатка. В то же время в спектрах этих продуктов содержатся характерные полосы для нитро- и аминогрупп (табл. 3). Процесс окисления азотной кислотой и присоединения нитрогрупп проходил с разрывом нафтеновых колец при участии мостичного кислорода в простых циклических эфирах.

Показано, что в состав растворимой части смолы входят карбонильные, сложноэфирные и другие карбонилсодержащие группировки. В то же время спектр нерастворимого остатка указывает на практически полное отсутствие этих группировок. Кислород в полимерном веществе нерастворимого остатка содержится преимущественно в форме мостичного кислорода простых эфиров. Следует предположить, что в процессе метаморфизма происходит накопление веществ нерастворимой части смолы за счет химических превращений растворимой ее части.

Согласно данным настоящего исследования переход растворимой части смолы в нерастворимую сопряжен в процессами декарбоксилирования кислот и сложных эфиров и образования простых полиэфиров. Результаты

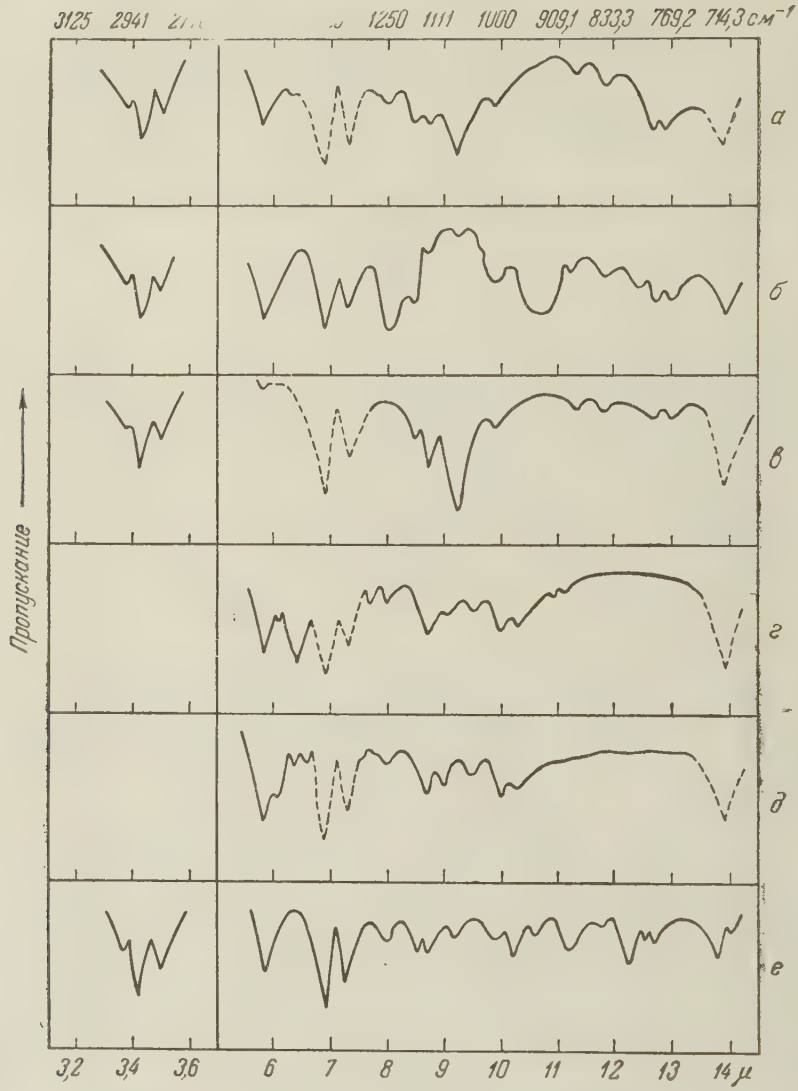


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения ткибульской смолы и продуктов ее обработки. *а* — исходная смола, *б* — петролейно-эфирный экстракт, *в* — нерастворимый остаток, *г* — нитропродукты, *д* — амины, *е* — нейтральная неомыляемая часть петролейно-эфирного экстракта

исследования дают также основание для предположения, что не имеется существенных отличий в исходном материнском веществе ископаемой смолы юрского периода от современных нам смол.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
14 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. И. Степанов, С. И. Миронов, Геология месторождений каустобиолитов, М., 1937. [2] A. B. Bone, Proc. Roy. Soc., **127**, 480 (1930). [3] И. Губен, Методы органической химии, **4**, кн. 1, М., 1949. [4] М. И. Коновалов, З. Кикина, ЖРФХО, **34**, 935 (1902). [5] С. С. Наметкин, Собрание тр., I, Изд. АН СССР, 1954. [6] М. И. Коновалов, ЖРФХО, **35**, 953 (1903). [7] Н. А. Орлов, В. А. Успенский, Минералогия каустобиолитов, Изд. АН СССР, 1936.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ГЕОХИМИЯ

Г. В. ГОРШКОВ, С. П. ХОРМУШКО и О. С. ЦВЕТКОВ

СРАВНЕНИЕ НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ АТМОСФЕРЫ И ЗЕМНОЙ КОРЫ

(Представлено академиком А. А. Гринбергом 23 IX 1959)

Нейтронное излучение в атмосфере у земной поверхности на уровне моря впервые было установлено Фюнфером ([1]) в 1937 г. К тому времени были уже известны ядерные реакции с выходом нейтронов при бомбардировке α-лучами ряда легких элементов как то: тяжелый водород, литий, бериллий, бор, азот, фтор, натрий, магний, алюминий, фосфор, хлор и др., из которых в земной коре значительное распространение имеют только алюминий, натрий и магний.

Поскольку все горные породы земной коры содержат радиоактивные элементы, естественно было предположить, что α-лучи, бомбардируя ядра этих элементов, будут создавать в земной коре и у ее поверхности нейтроны. Попытка обнаружить и измерить интенсивность этих нейтронов была предпринята еще в 1938 г. Н. М. Лятковской, А. Г. Граммаковым, В. С. Жадиным и одним из нас при помощи серебряного счетчика ([2]) и Н. М. Лятковской и одним из нас в 1939 г. при помощи ионизационной камеры, наполненной обыкновенным фтористым бором ([3]). К сожалению, недостаточная чувствительность применявшейся тогда аппаратуры не позволила сделать определенных заключений об интенсивности изучения горных пород земной коры. Было высказано лишь предположение, что интенсивность нейтронного излучения почвы должна быть в десятки раз меньше интенсивности космических нейтронов на уровне моря.

За истекшие с тех пор 20 лет, особенно за последние 12 лет, изучение космических нейтронов значительно продвинулось ([4]), хотя далеко еще не все вопросы можно считать выясненными.

Совсем другая картина наблюдается при изучении нейтронов горных пород. В течение долгого времени после опубликования упомянутых выше первых исследований ([2,3]) в литературе не появлялось никаких работ по изучению нейтронного излучения горных пород. Лишь в самые последние годы появились несколько противоречивых исследований ([9-16]).

Располагая более совершенной аппаратурой, чем много лет назад, мы в настоящей работе попытались сравнить интенсивность космических нейтронов на уровне моря и нейтронов горных пород ленинградского метрополитена.

Для измерения нейтронного потока нами был сконструирован и построен сцинтилляционный счетчик, состоящий из детектора медленных нейтронов в виде диска диаметром 153,5 мм и фотоэлектронного умножителя типа ФЭУ-2Б (диаметр 150 мм). Импульсы, поступающие от фотоэлектронного умножителя, подавались на усилительно-анализирующую электронно-ламповую схему и регистрировались пересчетным устройством.

Блок-схема всей установки представлена на рис. 1, где: *1* — детектор медленных нейтронов в виде диска диаметром 153,5 мм; *2* — плексигласовый светопровод в виде плоско-сферического диска с толщиной, равной в середине 5 мм и доходящей к краям до 12 мм; *3* — фотоэлектронный умножи-

тель типа ФЭУ-2Б; *4* — предусилитель с катодным повторителем; *5* — усилитель; *6* — амплитудный анализатор; *7* — пересчетное устройство; *8* — осциллограф; *9* — блок высокого питания типа ВС-9.

Элементы блок-схемы *4*, *5*, *6*, *7* выполнены в основном по схеме стандартной установки для счета нейтронов типа СЧ-3. Детектор медленных нейтронов был приготовлен на основе сернистого цинка с добавкой обогащенной борной кислоты (степень обогащения B^{10} 77%) по разработанной ранее методике ([16]). В реальных условиях измерения при выбранном высоком напряжении на ФЭУ-2Б и полной дискриминации импульсов от γ-лучей мы оценили эффективность рабочего детектора экспериментальным путем в 10%. Оценка эффективности была произведена в потоке тепловых нейтронов, создаваемых полоний-бериллиевым источником, помещенным на парафиновый замедлитель в виде пластины с размерами $30 \times 30 \times 4$ см^3. Сверху источник покрывался парафиновым кубом с ребром 10 см, который служил отражателем нейтронов. Парафиновая пластина помещалась непосредственно на кожух фотоэлектронного умножителя, детектор при этом находился на расстоянии 1,5 см от нижней поверхности парафиновой пластины в алюминиевом чехле. Определение потока тепловых нейтронов производилось при помощи образцового детектора меньшей площади (диаметр 40 мм), который был отградуирован методом фольг ([17]).

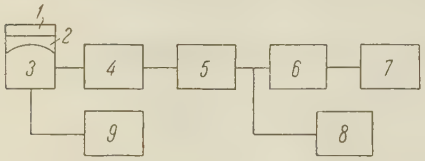


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения медленных нейтронов

Помещая образцовый детектор в различные участки рабочего детектора на расстоянии 1,5 см от поверхности парафина, мы определили поток нейтронов по всей площади рабочего детектора. Для выделения тепловых нейтронов измерения производились без кадмия и с кадмием, который экранизировал сцинтилляционный счетчик со всех сторон. За эффект принималась разность показаний счетчика без кадмия и с кадмием. Как и следовало ожидать, поток тепловых нейтронов оказался неравномерным по площади рабочего детектора, спадая к его краям. Определен поправочный коэффициент счетности для равномерного потока $K = 1{,}45$. Принимая во внимание коэффициент счетности K и сравнивая счетности образцового и рабочего детекторов в одних и тех же условиях, мы определили, что одному импульсу в час на нашей установке соответствует поток тепловых нейтронов, равный 1,44 нейтрона/см^2·сутки.

Наши измерения мы произвели в следующих пунктах: 1) в городе Зеленогорске под Ленинградом, примерно в 3 км от Финского залива, 60,2° с. ш.; 2) на пристани г. Зеленогорска (2,5 м над поверхностью воды Финского залива); 3) в станции метро в Ленинграде на глубине 70 м (водяной эквивалент около 200 м).

Измерения скорости счета производились без кадмия и с кадмием толщиной 1 мм. Во втором случае (с кадмием) установка регистрировала собственный фон, обусловленный естественной α-загрязненностью материала детектора, а также следы надтепловых нейтронов и быстрых нейтронов, замедленных в плексигласовом светопроводе *2* (см. рис. 1). Весь эффект с кадмием мы условно приняли за фон счетчика и вычитали его из показаний счетчика при отсутствии кадмия, так что разность показаний без кадмия и с кадмием давала чистый эффект, обусловленный тепловыми нейтронами.

Результаты измерений приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что наблюденная нами интенсивность космических нейтронов на уровне моря близка к найденной Капланом и Ягодой ([19]) величине (230 нейтронов/см^2·сутки). Интенсивность нейтронов над морем оказалась, по нашим измерениям, меньше, чем над сушей. Возможно, что особенность нашего детектора (наличие плексигласового светопровода) является причиной этого расхождения.

Таблица 1

Пункт наблюдения	Вариант	Число зарегистрированных импульсов	Время в час	Имп / час	Разность эффектов без кадмия и с кадмием: имп / час	Разность эффектов без кадмия и с кадмием: нейтронов / см²·сутки
1	Без кадмия	22179	49,584	448±1	216±4	311±5
	С кадмием	7942	34,205	232±3		
2	Без кадмия	4794	15	319±5	120±10	173±12
	С кадмием	1387	7	199±7		
3	Без кадмия	8291	40,083	207±3	—7±5	—10±8
	С кадмием	6630	31,03	214±3		

Интенсивность нейтронного излучения горных пород, по-видимому, меньше 5% от интенсивности космических нейтронов на уровне моря, что находится в согласии с измерениями Мазера ([12]) и резко расходится с данными Эйгстера ([10]) и других исследователей ([14,15]).

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
18 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. Fünfer, Naturwiss., **25**, 235 (1937). [2] Г. В. Горшков, Н. М. Лятковская, А. Г. Граммаков, ДАН, **19**, 499 (1938). [3] Н. М. Лятковская, Г. В. Горшков, ДАН, **25**, 745 (1939). [4] J. A. Simpson, Phys. Rev., **83**, 1175 (1951) (в статье приведен список литературы до 1951 г.). [5] H. J. Kouts, L. C. L Yuan, Phys. Rev., **86**, 128 (1952). [6] J. A. Simpson, Phys. Rev., **90**, 44 (1953). [7] W. C. G. Ortel, Phys. Rev., **93**, 561 (1954); [8] H. Reich, Zs. Naturforsch., **10a**, 914 (1955); [9] J. Pine, P. Merrison, Phys. Rev., **86**, 606 (1952). [10] J. Eugster, Rev. Sci. Inst., **25**, 5 (1954). [11] В. В. Чердынцев, В. И. Мешков, Бюлл. ком. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, в. 1, Изд. АН СССР, 1955, стр. 1. [12] K. Mather, Austral. J. Phys., **9**, 147 (1956). [13] P. K. Kuroda, R. R. Edwards et al., Geochim. and Cosmochim. Acta, **11**, 194 (1957). [14] Л. И. Шмонин, В. В. Чердынцев и др., Уч. зап. Казахск. унив., **30**, 25 (1957). [15] В. В. Чердынцев, О. В. Суярова, Тр. Инст. ядерн. физ. АН КазССР, **1**, 166 (1958). [16] Л. И. Шмонин, В. В. Чердынцев и др., Геохимия, № 2, 105 (1959). [17] Т. В. Тимофеева, С. П. Хормушко, Изв. АН СССР, сер. физ., **22**, № 1, 14 (1958). [18] Т. В. Тимофеева, С. П. Хормушко, Изв. АН СССР, сер. физ., **23**, № 11 (1959). [19] N. Kaplan, H. Yagoda, Rev. Sci. Instr., **23**, 155 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ГЕОХИМИЯ

В. Н. КОРЦЕНШТЕЙН

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГИДРОГЕОХИМИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД МЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БУХАРО-ХИВИНСКОЙ НЕФТЕГАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ В СВЯЗИ С ВОПРОСАМИ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ЗАЛЕЖЕЙ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 IX 1959)

В 1959 г. Всесоюзным научно-исследовательским институтом природных газов начаты детальные исследования водонапорной системы Бухаро-Хивинской нефтегазоносной провинции, включающей крупнейшее в Советском Союзе Газлинское газовое месторождение.

В этой статье рассматривается гидрогеохимия подземных вод продуктивных горизонтов.

Глубинными исследованиями охвачено 30 роторных скважин, вскрывших весь разрез меловых отложений. Последний представлен преимущественно чередованием песчано-глинистых пород. Наиболее выраженным газоупорным перекрытием служат туронские плотные глины, пользующиеся региональным распространением. Все продуктивные горизонты, залегающие ниже туронских глин, представлены алевролитами и песчаниками, проницаемость которых нередко превышает 1—2 дарси. В стратиграфическом отношении наиболее важные и промышленно перспективные горизонты распределяются следующим образом: IX и X горизонты — сеноман, XI горизонт — верхний и средний альб, XII горизонт — нижний альб, XIII и XIV горизонты — неоком — апт.

Структурные поднятия, служащие ловушками для промышленных скоплений газа, приурочены к осевой части Бухарского палеозойского вала, простирающегося в субмеридиональном направлении (рис. 1). В юго-восточном направлении продуктивные горизонты меловых отложений испытывают постепенное воздымание, обнажаясь на западных склонах Заревшанской горной системы, где располагается основная их область питания.

Полученный фактический материал позволяет высказать некоторые положения, касающиеся конкретной гидрогеохимической обстановки газовых залежей Бухаро-Хивинской нефтегазоносной провинции.

1. Крупнейшая газовая залежь IX горизонта месторождения Газли, запасы которой исчисляются десятками миллиардов кубических метров, а размеры внутри контура газоносности достигают 900 км², контактирует с очень слабо минерализованными (до 1,5—2,5 г/л) водами, практически лишенными растворенных газов. Воды IX горизонта характеризуются также большим содержанием сульфатов (до 10—20 мг-экв/л) и отсутствием таких компонентов, как бром и йод.

Все перечисленные особенности вод IX горизонта находятся в резком противоречии с прочно вошедшими в науку и практику положениями о водах нефтяных и газовых месторождений. Природа как бы специально подчеркнула то обстоятельство, что нельзя считать незыблемыми и всеобщими положения о водах нефтяных и газовых месторождений как бессульфатных, обязательно содержащих бром и йод, насыщенных углеводородами и т. д. Воды IX горизонта являются прямой противоположностью типичных вод нефтяных и газовых месторождений.

Установление рассмотренного природного явления само по себе представляет огромную научную ценность, поскольку оно позволяет по-новому рассматривать возможные крайние пределы изменения природных обста-

новок взаимодействия подземных вод с залежами углеводородов. Теоретические работы по газонасыщенности подземных вод, контактирующих с газовыми залежами ([3]), обычно исходят из обязательного наличия фазового равновесия в зоне контакта вода — газ. Между тем, как свидетельствуют полученные за последние годы факты ([2]), фазовое равновесие является скорее всего исключением. Чаще всего преобладает сдвинутое равновесие, характеризующееся или заметным недонасыщением подземных вод газами, или пересыщением. Вместе с тем трудно было допустить возможность полной потери геохимической связи между залежами углеводородов и подземными водами, как это имеет место в IX горизонте Газли. Действительно, исходя из геохимических условий молодых, формирующихся залежей, в условиях некоторого превышения давления насыщения над давлением газовых залежей — как это имеет место в хадумском горизонте Центрального Предкавказья,— можно было ожидать высокой газонасыщенности вод IX горизонта Газли (порядка 1500 см³ углеводородов на 1 л воды, учитывая величину давления газовой залежи 72 ати). Результаты отбора глубинных проб показали отсутствие растворенного газа, могущего выделиться из воды при атмосферных условиях. Были приняты меры к установлению объема и состава ничтожных количеств растворенного газа, все же содержащихся в водах IX горизонта. Оказалось, что последний содержит около 20—30 см³ газа (при 0° и давлении воздуха 760 мм рт. ст.), представленного главным образом азотом (70—80%), углекислотой (10—20%) и горючими (0—20%).

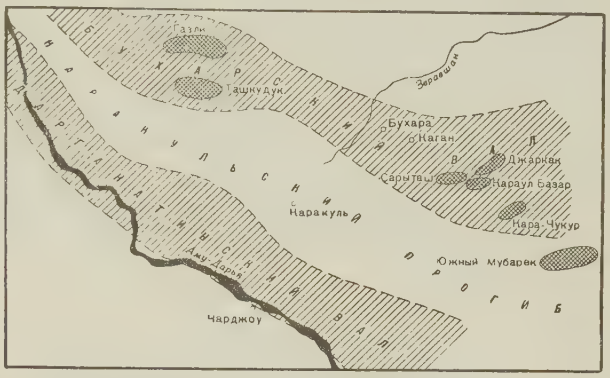


Рис. 1. Схема расположения структур, в пределах которых проведены глубинные гидрогеологические исследования

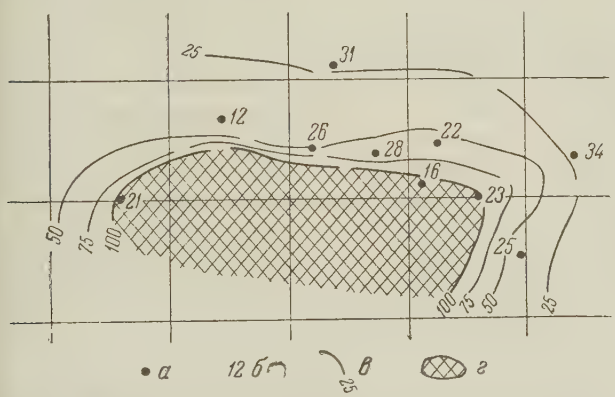


Рис. 2. Изменение общей упругости растворенных газов в водах XIII горизонта. *а* — скважины, в которых исследована упругость растворенных газов; *б* — номер скважины; *в* — изолинии общей упругости растворенных газов (ата); *г* — газовая залежь XIII горизонта

2. Изучение газонасыщенности вод более глубоких продуктивных горизонтов Газлинского месторождения (X—XIII) показало постепенное увеличение содержания в водах растворенных газов до почти полного их насыщения в наиболее глубоком XIII горизонте (рис. 2). Воды X горизонта в отношении газонасыщенности сохраняют еще черты, близкие к IX горизонту: большинство глубинных проб показало практическое отсутствие растворенных газов. Вместе с тем местами, вблизи контакта вода — газ, в водах X горизонта уже отмечаются слабо газонасыщенные воды. Начиная с XI горизонта и глубже происходит коренной перелом: окончательно

исчезают воды, лишенные избыточного (при атмосферном давлении) раство ренного газа, сменяясь в различной мере газонасыщенными водами.

3. Наряду с увеличением газонасыщенности вод продуктивных гори зонтов Газлинского месторождения, начиная с X горизонта, наблюдается четкий рост общей минерализации вод, достигающей, так же как и газона сыщенности, максимума в водах XIII горизонта (до 40 г/л). Важно отме тить, что в вертикальном направлении (сверху вниз) воды продолжают сохранять одну из своих важнейших особенностей — высокую сульфат ность. Вместе с тем отмечается появление и постепенное увеличение кон центрации брома и йода, отсутствующих в водах IX и X горизонтов. Суще ственно возрастает также содержание таких компонентов, как аммоний и бор

4. Газонасыщение подземных вод продуктивных горизонтов (XI XII, XIII) Газлинского месторождения тесным образом связано с положением контура газоносности. Так, устанавливается четкая зависимость ме жду объемом растворен ных газов, их составом положением линии кон тура газоносности. Чем ближе к последнему тем больше растворен ных газов содержится в водах и тем более вы сока их упругость (рис 2). В отношении соста ва растворенных газов необходимо отметить что близость контур газоносности существен но влияет на соотноше ние метана и азота. Чем ближе к контуру, тем выше процентное содержание метана (до 98–99%). В этом же направлении снижается процентный состав азота. По мере удаления от залежи резко снижается процент горючих и повышается процент азота воздушного происхождения (от 50 до 100%). Наиболее четко указанные взаимоотношения устанавливаются по XIII горизонту, по ко торому исследовано около 15 скважин (рис. 3).

Рис. 3. Схема изменения содержания азота и метана в водах XIII горизонта Газлинского месторождения. *а*, *б* и *г* — то же, что на рис. 2; *в* — изолинии содержания азота и метана (объемные проценты), числитель — содержание азота, знаменатель — содержание метана

5. В региональном плане воды IX горизонта Бухаро-Хивинского райо на чаще всего характеризуются наличием пресных вод, практически ли шенных растворенных газов. Условия, аналогичные газлинским, зафикси рованы для вод IX горизонта Сары-Ташского и Кара-Чукурского подня тий (см. рис. 1). Вместе с тем, как показали глубинные исследования Таш Кудукского поднятия, воды IX горизонта характеризуются здесь предель ной газонасыщенностью, достигающей 1360 нсм³/л. Интересно отметить этой связи, что содержание сульфатов в водах IX и X горизонтов Таш-Ку дукского поднятия весьма ничтожно (доли миллиграмм-эквивалента на литр).

6. Полученный фактический материал по гидрогеохимии продуктивны горизонтов Бухаро-Хивинского района свидетельствует о том, что дл большинства залежей, кроме IX горизонта, наблюдается тесная геохимиче ская связь с водонапорной системой. Что касается IX и отчасти X гори зонта, то здесь можно констатировать полнейшую потерю геохимически связей в результате особых благоприятных условий динамичности подзем ных вод, наступивших сравнительно недавно.

7. По нашему представлению, формирование Газлинских газовых за лежей не носит характера исключительности, будучи теснейшим образом связано с геохимическими условиями водонапорной системы. Здесь не нужды в привлечении механизма формирования газовых залежей по тео

рии дальней струйной миграции В. П. Савченко ([4]). Данные по газонасыщенности вод всего разреза меловых отложений довольно убедительно говорят о том, что схема формирования газовых залежей такая же, как и на Кавказе ([2]): по мере достижения предельного газонасыщения в условиях продолжающейся генерации углеводородов происходило выделение свободной газовой фазы, скапливавшейся в соответствующих ловушках.

Движение подземных вод на определенной стадии формирования залежи способствовало процессу выделения газа из воды. Так, например, привнос газонасыщенных вод из депрессионных зон в зоны поднятий приводил к непрерывному росту залежей. Так было и на Газлинском поднятии. Однако после сформирования залежей генерация газа в пределах Бухаро-Хивинской депрессии или соседних геологических структурах прекратилась. В силу динамичности подземных вод, подпирающих газовые залежи, в условиях прекращения генерации углеводородов (или в условиях преобладания процесса разрушения углеводородов над процессом их генерации) началось замещение вод, насыщенных углеводородами и родственных газовым залежам, водами чуждыми, лишенными растворенных газов. Наиболее интенсивно процесс этот происходил в верхних горизонтах (IX и X). Более глубокие горизонты в силу затрудненного водообмена «проветрились» в меньшей мере, о чем свидетельствует газонасыщение подземных вод XII и XIII горизонтов и наличие в них брома и йода, наряду с ростом минерализации с глубиной.

8. Результаты исследования подземных вод IX и X горизонтов Таш-Кудукского поднятия (располагающегося непосредственно к югу от Газли), свидетельствующие о предельном насыщении вод углеводородами, говорят о сохранении принципиально иных геохимических условий на крайне ограниченном участке распространения IX горизонта. Этот своего рода геохимический «останец», сохранившийся благодаря тектоническим нарушениям, которые отсекли Таш-Кудук от Газли, является прототипом недавно исчезнувшей геохимической обстановки водонапорной системы, породившей газовые залежи IX, X и более глубоких горизонтов.

9. С нашей точки зрения, установление геохимической обстановки газоносной провинции по отношению к механизму формирования газовых залежей — обстановки роста, равновесия и разрушения газовых залежей — является принципиально важной основой прогнозирования газоносности отдельных структур. Без этого не представляется возможным правильно интерпретировать результаты изучения газонасыщенности. Так, в обстановке разрушения газовых залежей, как это имеет место в Бухаро-Хивинском районе, обнаружение вод, лишенных растворенных газов, должно расцениваться прежде всего в качестве показателя невозможности при современной геохимической обстановке формирования газовых залежей в данном районе. Нельзя, однако, исключать возможность сохранения крупных залежей углеводородов, сформировавшихся ранее, при иных геохимических условиях, при которых воды были предельно насыщены углеводородами и процессы их генерации преобладали над процессами разрушения. Отсюда следует, что в обстановке разрушения газовых залежей оценка перспектив по составу и упругости растворенных газов явно недостаточна. Здесь требуется обязательная проверка купольных частей каждого поднятия, каждой ловушки, а также учет направления движения воды с целью обнаружения смещенных залежей.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт природного газа

Поступило
11 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. Х. Дикенштейн, Л. Г. Жуковский и др., Газлинское газонефтяное месторождение, М., 1959. [2] В. Н. Корценштейн, Исследование водонапорной системы Центрального Предкавказья в связи с вопросами формирования, разведки и разработки газовых залежей, Диссертация, М., 1959. [3] А. Ю. Намиот, Газ. пром., №№ 1, 11 (1958). [4] В. П. Савченко, Тр. Всесоюзн. нефтегазов. научно-иссл. инст., в. 14, 1958.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ОКЕАНОЛОГИЯ

Ю. И. СОРОКИН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРВИЧНОЙ ПРОДУКЦИИ ФОТОСИНТЕЗА В АТЛАНТИЧЕСКОМ ОКЕАНЕ ИЗОТОПНЫМ МЕТОДОМ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 1 XII 1959)

В рейсе экспедиционного судна «Седов» в феврале — июне 1958 г. была определена первичная продукция на 49 дрейфовых и суточных станциях в тропических и умеренных водах Атлантического океана. Такое подробное изучение продуктивности Атлантического океана проводилось впервые. Предшествовавшие определения первичной продукции во время кругосветного плавания «Галатеи» в открытой части Атлантики были выполнены всего на 15 станциях, приуроченных в основном к разрезу Панама — Ла-Манш, и почти не захватили тропической зоны. «Седов» пересек большую часть главных течений Атлантического океана: Северо-Атлантическое и Канарское течения, Северное и Южное экваториальные течения, Экваториальное противотечение и круговорот течений Саргассова моря (рис. 1). Поэтому мы имели возможность определить продуктивность вод различного происхождения.

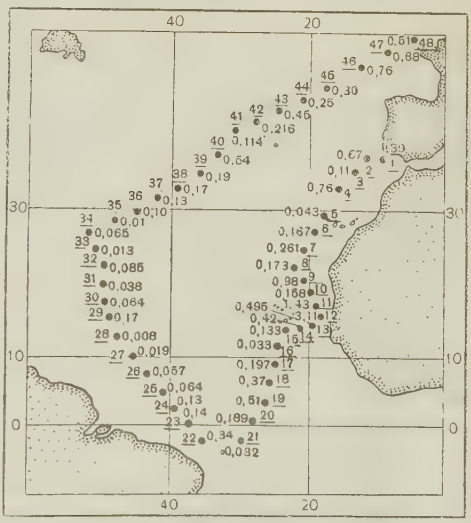


Рис. 1. Местоположение станции (подчеркнутые цифры) и суточная продукция фотосинтеза (С, г/м²)

Суточная величина первичной продукции фотосинтеза определялась с помощью радиоактивного углерода ([2,3]). Для расчета величины продукции под 1 м² поверхности моря мы пользовались приемом, разработанным и проверенным в рейсе «Витязя» ([5,6]). Согласно этой схеме, на каждой станции с помощью C^{14} анализировались величина суточной продукции в пробе воды с поверхности и поправочные коэффициенты K_p на вертикальное распределение фитопланктона. На 7 суточных станциях были определены коэффициенты $K_т$ (зависимость скорости фотосинтеза от подводной освещенности). Чаще всего $K_т$ и K определялись на следующих глубинах: 0, 10; 20; 30; 50; 75; 100 и 150 м. Опыты ставились в склянках емкостью 0,5 л. Активность доз радиоактивного карбоната ($Na^2C^{14}O_3$), вносимых в склянки с пробами воды, составляла $4 — 9 \cdot 10^6$ имп/л. Пробы для определения фитопланктона профильтровывались через мембранные фильтры с диаметром фильтрующей поверхности 24 мм при диаметре окна употреблявшегося для подсчета их

активности торцового счетчика 30 мм. Анализы активности фильтров проводились на судне.

Результаты определений суточной продукции, выраженные в граммах углерода под 1 м² поверхности моря, приведены на рис. 1. Они позволяют выделить в Атлантике следующие районы, различающиеся по продуктивности:

1. Районы высокопродуктивных вод прибрежной зоны материковой отмели с продукцией 0,8—3,0 г/м² (станции №№ 1, 12, 47, 48). В этих районах наблюдается интенсивное развитие фитопланктона (диатомовых в северных и пиридиней — в южных водах), достигающее силы цветения. Высокая продуктивность прибрежных поверхностных вод связана с постоянным поступлением в них биогенов за счет стока с суши, заноса пыли с материка и перемешивания их с глубинными водами, богатыми биогенными элементами. Влияние последнего фактора особенно ярко выражено у западного побережья Африки (станции №№ 11, 12). Здесь, вследствие сгона поверхностных вод пассатными ветрами, происходит подъем глубинных вод к поверхности. Слой скачка расположен на глубине 20 м (см. рис. 3), в зоне интенсивного фотосинтеза (см. рис. 4). Содержание фосфатов у поверхности составляет около 0,6 мг-ат P на 1 м³ ([6]). Все это создает благоприятные условия для развития фитопланктона ([7]). Именно у западного берега Африки была отмечена максимальная продуктивность океана в рейсах «Галатеи» ([1]) (3,8 г/м²) и «Седова» (3,41 кг/м²). Развитие фитопланктона приводит к снижению прозрачности и уменьшению толщины слоя фотосинтеза от 100 м (в открытом океане) до 30 м (рис. 4).

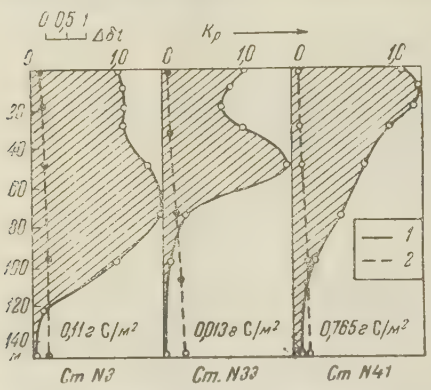


Рис. 2. Вертикальное распределение фитопланктона K_p (*1*) и плотности σ_t (*2*) в относительных величинах в районах отсутствия стратификации

2. Районы средней продуктивности (0,2—0,5 г/м²). К таким районам можно отнести зону умеренных вод Северо-Атлантического (станции №№ 42—46), Канарского (№№ 2—10) течений, а также быструю часть Южного экваториального течения (№ 22) и Экваториального противотечения (№№ 17, 18). Поверхностные воды этих районов могут до какой-то степени снабжаться биогенными элементами за счет турбулентного перемешивания с глубинными водами, которое здесь имеет место благодаря низкой устойчивости водных масс (Северо-Атлантическое и Канарское течения, рис. 2) или благодаря завихрениям самого поверхностного течения в зоне конвергенции Южного экваториального течения и противотечения ([6]). Содержание фосфатов в поверхностном слое равно здесь около 0,1—0,2 мг-ат. P на 1 м³ ([6]). Основную продукцию в двух последних районах дают синезеленые водоросли.

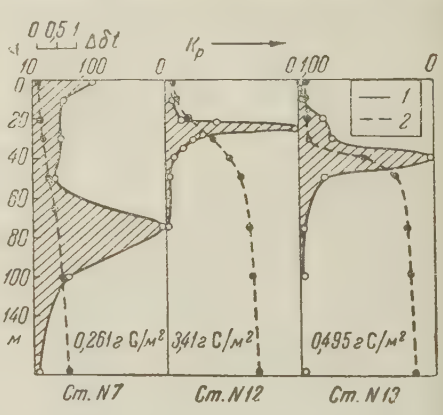


Рис. 3. Вертикальное распределение фитопланктона K_p (*1*) и плотность σ_t (*2*) в районах наличия стратификации в поверхностном слое

3. Районы малой продуктивности (0,1—0,2 г/м²), расположенные в зоне Экваториальных течений (станции №№ 15, 16, 19—21,

23—25). Эти течения в средних и конечных своих частях несут массы «старых» поверхностных вод, прошедших долгий путь и обедненных биогенами. Содержание фосфатов в них близко к нулю, и единственным источником их пополнения являются слабые турбулентные токи из глубинных слоев, которые начинаются здесь у нижней границы зоны фотосинтеза (70—90 м).

4. Районы «биологической пустыни» с необычайно низкой продукцией (менее 0,06 г/м²), приуроченной к прозрачным голубым водам Саргассова моря (станции №№ 30—36). Саргассово море представляет собой замкнутый антициклональный круговорот «старых» поверхностных тропических вод, чрезвычайно обедненных биогенами. Эти обедненные теплые поверхностные воды имеют тенденцию к опусканию и заполняют слой толщиною в сотни метров. Поступление биогенов из глубинных холодных вод в поверхностный слой здесь невозможно. Содержание фосфатов в зоне 0—300 м близко к нулю. Несмотря на большую толщину зоны фотосинтеза, превышающую 135 м (рис. 4), продукция под 1 м² не превышает 0,01 г и составляет в метровом слое поверхностной воды всего около 0,1 мг С на 1 м³ в сутки. Это наименьшие величины продуктивности, отмеченные в Мировом Океане.

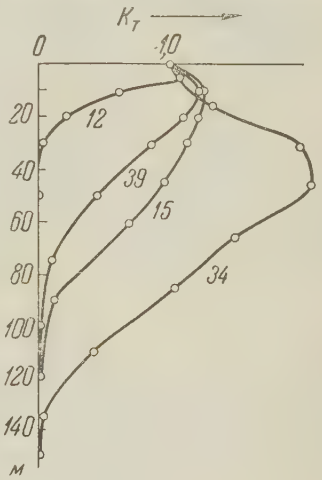


Рис. 4. Толщина слоя фотосинтеза K_T в разных районах Атлантики; цифры при кривых — номера станций

В рейсе «Седова» было изучено влияние стратификации в поверхностном слое на характер вертикального распределения фитопланктона (K_p) и на продукцию под 1 м² поверхности океана. Перед отбором проб для определения K_p с помощью C^{14} производилось термозондирование электротермозондом, после чего в слое скачка отбирались дополнительные пробы — с тем, чтобы лучше уловить зону концентрации фитопланктона. Типичные результаты даны на рис. 2 и 3. В районах отсутствия скачка плотности (рис. 2) распределение фитопланктона связано главным образом с распределением освещенности и носит более или менее равномерный характер. В районах выраженной стратификации (рис. 3) фитопланктон имеет тенденцию скапливаться в верхней зоне скачка плотности. Концентрация фитопланктона над скачком плотности иногда в десятки раз превышает его концентрацию у самой поверхности океана. Продуктивность фотосинтеза фитопланктона, сконцентрированного в слое скачка, зависит от глубины залегания последнего ввиду того, что с глубиной меняется освещенность водной толщи. Поэтому глубина залегания скачка является важным фактором, влияющим на величину продукции под 1 м². Это обстоятельство до сих пор не учитывается большинством исследователей, определявших первичную продуктивность моря ([1],[2],[8]). Полученные данные указывают на необходимость предварительного термозондирования при отборе проб с разных глубин для определения продукции под 1 м². Термозондирование дает возможность правильно выбрать глубины отбора проб, не пропустив при этом слоя концентрации фитопланктона.

На рис. 4 приведены некоторые результаты определения толщины зоны фотосинтеза посредством экспозиции в океане на разных глубинах склянок с одинаковыми пробами воды в течение суток ([3],[4]). Как видно из рис. 4, наименьшая толщина трофогенного слоя наблюдается на станции с наивысшей продукцией (№ 12), и наоборот, наибольшая толщина продуктивного слоя — на станции с наименьшей продукцией (№ 34). В районах умеренных вод (№ 39) и тропических вод со средней продукцией толщина трофогенного слоя занимает промежуточное положение.

Автор приносит глубокую благодарность Л. Б. Кляшторину, В. Снопкову и А. Галузинскому за деятельное участие в выполнении этой работы.

Поступило
25 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. Steemann Nielsen, E. Aabye Iensen, Galathea, Rep., 1, Copenhagen, 1957. [2] E. Steemann Nielsen, J. du Cous., 18, 117 (1952). [3] Ю. И. Сорокин, Тр. Гидробиол. общ., 7, 1956. [4] Ю. И. Сорокин, Internat. Conf. on Radioisotopes, UNESK O., Paris, 1957. [5] Ю. И. Сорокин, Тр. Всесоюзн. Гидробиол. общ., 10 (1960), [6] N. U. Sverdrup, M. W. Johson, R. H. Fleming, The Oceans, N. Y., 1946. [7] E. Hentschel, Intern. Rev. d. Ges. Hydrobiol. u. Hydrol., 21, 1 (1928). [8] G. Miyake, Intern. Gonf. on Radioisotopes UNESKO, Paris, 1957.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Т. В. АСТАХОВА

О НОВОМ СЕМЕЙСТВЕ НИЖНЕТРИАСОВЫХ ЦЕРАТИТОВ — DORICRANITIDAE

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 9 II 1959)

Среди богатой коллекции нижнетриасовых цератитов хр. Каратау на Мангышлаке наиболее многочислен и разнообразен по видовому составу род Doricranites. Уже в самом начале работы над изучением представителей этого рода выявилась необходимость выделения сем. Doricranitidae в качестве самостоятельной систематической единицы. Диагноз семейства приводится ниже.

Сем. DORICRANITIDAE ASTACHOVA, fam. n.

Диагноз. Раковина дисковидная, сильно сжатая с боков, эволютная, с крышеобразной или заостренной вентральной стороной. Поперечное сечение оборотов копьевидное, ланцетовидное, линзовидное. Скульптура в виде коротких слабых ребер и бугорков или же чередующихся участков из тех и других. Лопастная линия цератитовая или гониатитовая.

Возраст. Верхи индского яруса, дорикранитовая зона.

Общие замечания. Первоначально цератиты, относимые ныне к роду Doricranites, были определены и описаны Бухом (4) в 1831 г. из нижнего триаса горы Большое Богдо под названием Ammonites bogdoanus Buch.

В 1845 г. Вернейль (8) определил их как Goniatites bogdoanus (Buch), основываясь при этом на очень простом, гониатитовом строении их лопастных линий. В 1871 г. Ауэрбах (2) доказал, что лопастные линии богдинских аммоноидей часто несут в основаниях наружной и вспомогательной лопастей ясно выраженные зазубринки, свойственные цератитам. На этом основании он и определил их как Ceratites bogdoanus (Buch).

Принадлежность же данного рода к какому-либо семейству ни одним из названных исследователей не была установлена.

Позже, изучая богдинских цератитов из сборов Ауэрбаха, Мойсисович (6,7) отнес данные формы к характерному для среднего триаса роду Balatonites, выделив среди них три вида: Balatonites bogdoanus (Buch), B. rossicus Mojs., B. acutus Mojs.— и поместив их в сем. Tirolitidae *. Ввиду того что совместно с Balatonites Мойсисович обнаружил нижнетриасовый Tirolites cassianus Quenst., возраст содержащих эти виды отложений он установил как верхнекампильский.

В 1900 г. Хайат (5) переопределил цератиты с горы Большое Богдо и доказал, что они относятся к новому роду, названному им Doricranites. Он отнес его к сем. Dinaritidae, в которое в то время были включены Циттелем (5) Olenekites, Keyserlingites и Tirolites. Как известно, два первых рода были выделены впоследствии Мойсисовичем в сем. Sibiritidae, а род Tirolites в самостоятельное сем. Tirolitidae. Что касается рода Doricranites, то его семейство не было установлено, что отмечает Л. Д. Кипарисова (1) в атласе руководящих форм триасовой системы. Однако при описании Doricranites

* В 1951 г. Спэт выделил самостоятельное сем. Balatonitidae.

из нижнетриасовых отложений Туаркыра Л. Д. Кипарисова ([3]) отнесла данный род к сем. Tirolitidae *.

В «Основах палеонтологии» 1958 г. род Doricranites включен совместно с родом Tirolites в подсем. Tirolitinae сем. Tirolitidae **.

Таким образом, систематическое положение рода Doricranites до настоящего времени не было установлено.

Обрабатывая большую коллекцию цератитов из нижнего триаса хр. Каратау на Мангышлаке, включающую свыше ста экземпляров Doricranites, я пришла к выводу о необходимости выделения самостоятельного сем. Doricranitidae, поскольку представители рода Doricranites по всем морфологическим признакам резко отличны от рода Tirolites. Характернейшие черты отличия между ними следующие (см. рис. 1).

1. Общая форма раковины — дискоидальная, сильно сжатая с боков у Doricranites (рис. 1, *1*) и массивная, с едва уплощенными или заметно вздутыми боками у Tirolites (рис. 1, *3*).

2. Навивание оборотов — медленное у Doricranites и более быстрое у Tirolites.

3. Вентральная сторона — заостренная, крышеобразная у Doricranites и широкая, уплощенная или слегка закругленная у Tirolites.

4. Поперечное сечение оборотов — копьевидное или ланцетовидное у Doricranites и квадратное или почти квадратное у Tirolites.

5. Скульптура у Doricranites выражена слабо, но разнообразно: то простыми, слегка сигмоидально изогнутыми ребрышками, то короткими ребрами, занимающими лишь среднюю часть оборота, то небольшими овальными или округлыми бугорками, то чередующимися участками из ребер и бугорков. У Tirolites же боковые стороны обычно украшены грубыми радиальными ребрами, заканчивающимися у наружной стороны и нередко на умбональном крае крупными, иногда шипообразными бугорками.

6. Лопастная линия у Doricranites содержит две боковые лопасти, вместо одной у Tirolites. У первого рода она к тому же отличается более узкими лопастями и меньшей их зазубренностью в основании.

Приведенные различия между Doricranites и Tirolites доказывают независимость Doricranitidae от Tirolitidae и не позволяют объединять их в одно семейство.

Не может быть причислен Doricranites и к сем. Dinaritidae Mojs., так как резко отличается от всех его представителей. Различия отмечаются по тем же признакам, что и с родом Tirolites, поскольку последний очень близок к роду Dinarites, и отличается от него лишь наличием краевых бугорков и слабее объемлющими оборотами.

Согласно приведенным выше данным, я считаю, что необходимо выделить самостоятельное сем. Doricranitidae, включаемое в надсем. Ceratitaceae отряда Ceratitida.

К сем. Doricranitidae следует отнести следующие два рода:

Doricranites Hyatt, 1900.

Тип рода Ammonites bogdoanus Buch, 1831; нижний триас горы Большое Богдо, богдинская свита. Дисковидная раковина с широким пупком. Вентральная сторона крышевидная, заостреннная, гладкая. Поперечное сечение оборотов копьевидное или ланцетовидное. Скульптура представлена короткими простыми ребрами или бугорками, иногда их чередованием. Переход боковых сторон в вентральную резкий, угловатый, нередко отмечен бугорками, реже постепенный. Лопастная линия с двумя боковыми лопастями. Наружная и вспомогательная лопасти несут слабую зазубренность. Около 10 видов. Нижний триас, верхи индского яруса Мангышлака, Туаркыра, горы Большое Богдо (рис. 1,*1*).

---

* Л. Д. Кипарисова сообщила автору в личной беседе, что отнесение рода Doricranites к сем. Tirolitidae произведено условно.

** При этом также отмечено, что отнесение его к данному семейству условно.

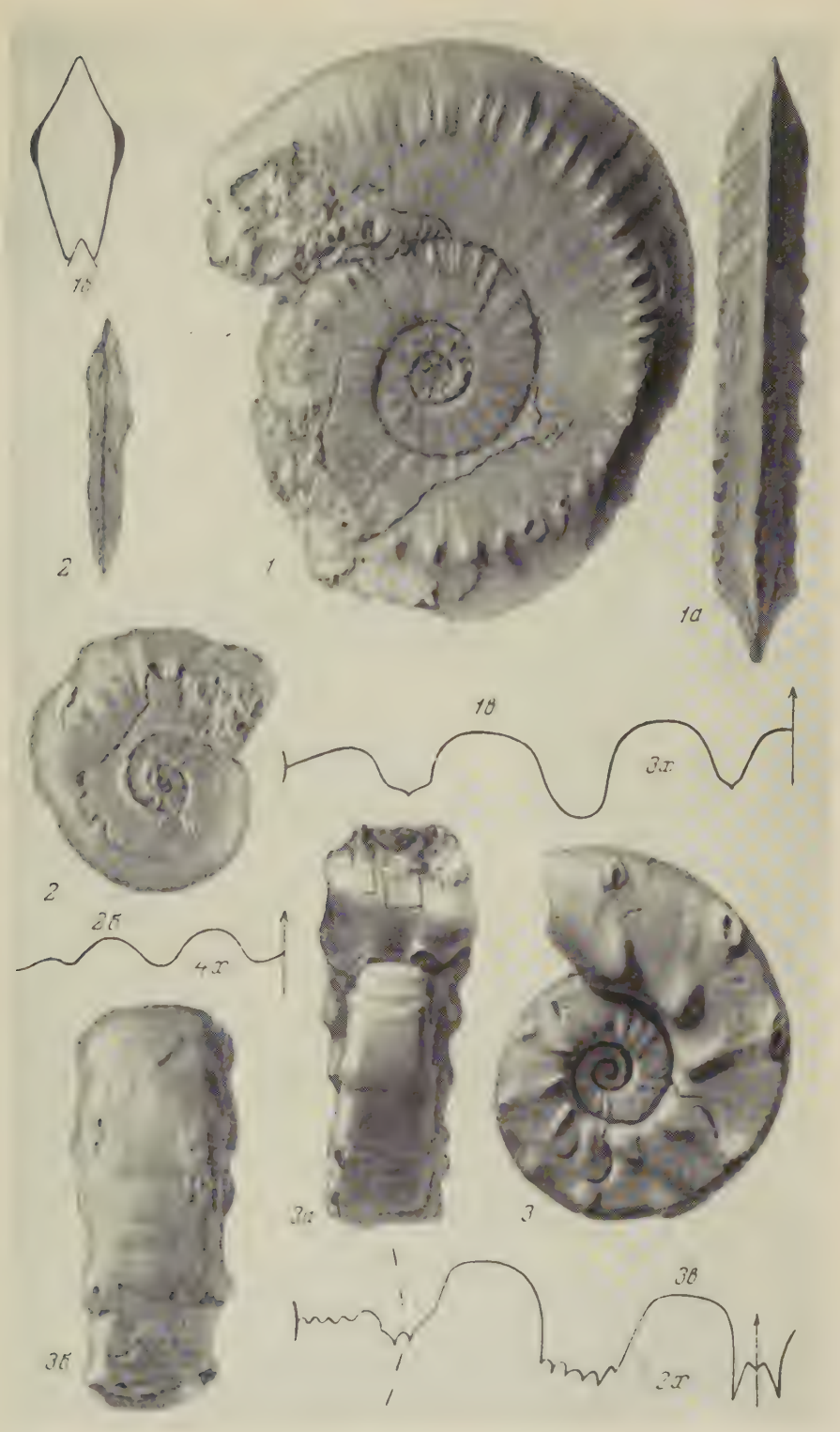


Рис. 1. *1* — Doricranites bogdoanus Buch, *2* — Subdoricranites discoides Balar. emend. Astach., *3* — Tirolites elegans Astach

Subdoricranites Bajarunas, 1936.

Тип рода Subdoricranites discoides Bajarunas, 1936 emend. Astachova, 1957 *; нижний триас хр. Каратаучик на Мангышлаке. Раковины средней величины, дисковидные, сильно уплощенные с боков, с умеренно широким пупком и острым наружным краем, без самостоятельно обособленной вентральной стороны. Поперечное сечение оборотов линзовидное. Скульптура выражена слабо, в виде редких коротких валикообразных ребер, исчезающих на жилой камере. Внутренние обороты несут бугорки. Лопастная линия гониатитовая, иногда с приостренной наружной лопастью. Один-два вида. Нижний триас, верхи индского яруса Мангышлака (рис. 1,*2*).

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
5 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Атлас руководящих форм ископаемых фаун СССР, Триасовая система, **7**, 1947. [2] И. А. Ауэрбах, Гора Богдо, Зап. Русск. географ. общ., **4**, 1871. [3] Л. Д. Кипарисова, В. С. Курбатов, О наличии триасовых отложений в Туаркыре, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1952). [4] L. Buch, Trois planches d'ammonites aves explication, Paris, 1931. [5] A. Hyatt, Cephalopoda in Zittel — Eastman, Text. book of Palaeontology, **1**, London, 1900, p. 556. [6] E. Mojsisovics, Zur Alterbestimmung der triassischen Schichten des Bogdo — Berges in der astrachanischen Steppe, Verh. d. K. K. Geol. Reichsanst., Wien, 1882. [7] E. Mojsisovics, Die Cephalopoden der Mediterranen Triasprovinz, Abhandl. K. K. Geol. Reichsanst., X, 1882. [8] Verneuil, Murchison, Keyserling, Geologie de la Russie d'Europe et des montagnes de l'Oural. II, pt. 3, 1845. [9] М. В. Баярунас, Изв. АН СССР, сер. геологич., № 4, 539 (1936).

* Название этого рода было предложено М. В. Баярунасом ([9]). Описание его дается впервые.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

А. И. КИРИЧКОВА

ДВА НОВЫХ ВИДА РАСТЕНИЯ ИЗ МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОСТОЧНОГО УРАЛА

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 25 XII 1959)

В 1958 г. нам были любезно переданы Г. А. Поляковой несколько образцов с остатками ископаемых растений из мезозойских отложений Дуванкульской и Юломановской депрессий на восточном склоне Южного Урала. Возраст слоев с остатками растений, по геологическим данным, датируется средней юрой — нижним мелом.

Мезозойская флора восточного склона Южного Урала изучена с достаточной полнотой рядом исследователей ([1-3]). В последние годы автором собран и обобщен обильный материал по ископаемой флоре многих районов Южного Урала. Однако большинство палеофлористических исследований относится к флоре нижнего и среднего мезозоя (триас — нижняя юра). Что касается флоры верхних отделов юры и нижнего мела, то здесь чувствуется значительный пробел, вызванный главным образом редкостью находок верхнемезозойских растений в этом районе. Поэтому каждая находка остатков растений в верхнеюрских и нижнемеловых слоях вызывает глубокий интерес.

Изученные нами растительные остатки происходят из разновозрастных отложений: среднеюрских и нижнемеловых в Дуванкульской депрессии и верхнеюрских — нижнемеловых в Юломановской.

Из среднеюрских слоев определены Elatocladus mesozoica sp. n., Podozamites angustifolius (Eichw.) Schimper, Carpolithes sp.; в верхнеюрских — нижнемеловых отложениях встречены Reticulopteris coriacea gen. et sp. n., Gleichenia sp., Cladophlebis sp.

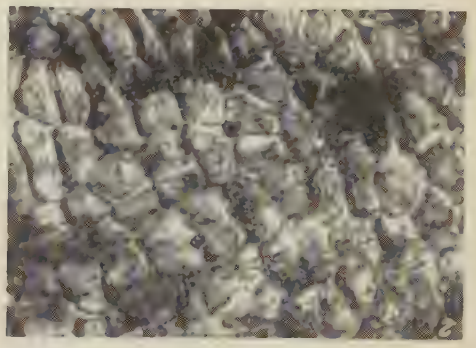
Несмотря на бедный состав флоры, в ней удалось обнаружить два исключительно интересных растения: Elatocladus mesozoica sp. n. и Reticulopteris coriacea gen. et sp. n., ранее неизвестных для мезозойской флоры восточного склона Урала. Хорошая сохранность этих растений, позволившая провести анатомические исследования, дает возможность сделать их полное и подробное описание.

Elatocladus mesozoica Kiritchkova, sp. n.

Голотип. Происходит из среднеюрских отложений Дуванкульской депрессии, скважина № 32, глубина 359,8 м, образец № 11а, хранится во ВНИГРИ.

Диагноз вида. Листья линейные, однонервные с поперечной морщинистостью, в основании суживаются в черешок, верхушка закругленная. Эпидермис состоит из узких вытянутых вдоль листа клеток, превышающих свою ширину в 15—25 раз. Устьица собраны в две продолговатые полосы с четырьмя побочными четырехугольными клетками.

Описание. В коллекции имеются изолированные листья. Последние линейные, кожистые, однонервные, с хорошо выраженной поперечной морщинистостью. Длина листьев до 2 см, ширина 0,2—0,3 см. Листья быст-



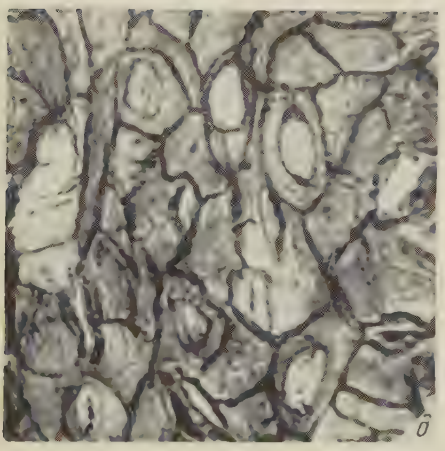


Рис. 1. *а*, *б* — Elatocladus mesozoica sp. n. *а* — верхний эпидермис (238 ×), *б* — нижний эпидермис с устьичной полосой (119 ×); *в* — *е* — Reticulopteris coriacea Kiritchkova, gen. et sp. n.: *в* — перо папоротника, *г* — верхний эпидермис (238 ×), *д* — нижний эпидермис (476 ×), *е* — устьице (1120 ×)

ро суживаются к основанию, переходя в очень короткий черешок; верхушка закругленная. Хорошо сохранившиеся фитолеймы листьев дали возможность детально изучить их эпидермальное строение. Эпидермис верхней поверхности состоит из узких, вытянутых вдоль листа клеток, длина которых превышает ширину в 15—25 раз (рис. 1*а*), стенки клеток тонкие, прямые. Устьица отсутствуют. Клетки эпидермиса нижней поверхности такие же, как и верхней, близ устьичных полос отличаясь наличием папилл. Устьица собраны в 2 устьичные полосы, расположенные по обеим сторонам жилки листа. Полосы состоят из 4 тесно примыкающих рядов устьиц (рис. 1*б*). Устьица продолговатые, гаплохейные, моноциклические. Побочные клетки четырехугольные; всего их 4, в том числе 2 терминальные, 2 латеральные. Латеральные клетки вытянутые, доходят до половины полюсных, имеют выросты, нависающие над замыкающими клетками. Полюсные клетки такой же формы, как и терминальные, но без выростов. Каждая полюсная клетка одного устьица является полюсной соседнего устьица. Замыкающие клетки погруженные. Эпидермальные клетки устьичной полосы короче и уже, чем клетки внеустьичной полосы.

Тип эпидермального строения, наблюдаемый у Elatocladus mesozoica sp. n., пока не известен ни у одного представителя как среди ископаемых, так и среди современных хвойных. По строению устьичных полос, состоящих из 4 рядов устьиц с продолговатыми побочными клетками, E. mesozoica sp. n. весьма сходен с E. striatus Florin из юрских отложений Северной Америки ([4]). Однако верхний эпидермис у E. striatus Florin имеет клетки с волнистыми стенками, лишь в 2—4 раза превышающие свою длину. По строению верхнего эпидермиса E. mesozoica sp. n. напоминает некоторых представителей рода Torreya, в частности Torreya moelleri Florin из среднеюрских отложений Швеции ([4]). Но T. moelleri Florin отличается округлыми устьицами с 6—8 побочными клетками.

Таким образом, мы имеем дело с совершенно новым типом эпидермального строения для этой группы хвойных. Руководствуясь же морфологическими признаками, мы относим описанные остатки к р. Elatocladus до выяснения его систематического положения в порядке Coniferales.

Род Reticulopteris Kiritchkova, gen. n.

Тип рода: Reticulopteris coriacea Kiritchkova, sp. n.

Диагноз рода. Листья перистые; перья линейные с толстым рахисом. Сегменты кожистые, очередные, сближенные, овальные с закругленной верхушкой; прикреплены к рахису почти под прямым углом, край цельный, завернутый внутрь. Жилкование сетчатое; боковые жилки не выражены. Эпидермальное строение типа птеридоспермов.

Обоснование выделения рода. Изученные нами остатки характеризуются двумя основными группами признаков — морфологическими (форма листа, характер жилкования) и анатомическими (строение эпидермиса листа). Морфологические признаки сближают Reticulopteris с некоторыми папоротниками из сем. Matoniaceae и Osmundaceae. Наиболее сходной по характеру жилкования является Weichselia (Matoniaceae), обладающая лучисто-перистыми вайями с пекоптероидными сегментами. Жилкование последних сетчатое; от средней жилки отходят извилистые ветвящиеся боковые жилки, анастомозирующие друг с другом и образующие сеточку с неправильной формы ячейками. Не менее близко сходен другой папоротник — Lonchopteris (Osmundaceae) с дважды-трижды перистыми вайями и сегментами пекоптероидного типа, тесно расположенными на рахисе. От главной жилки отходят разветвляющиеся и анастомозирующие друг с другом боковые жилки, окончания (ответвления II и III порядков) свободно доходят до края сегментов.

Таким образом, сравнение морфологических признаков наталкивает на предположение о принадлежности Reticulopteris к настоящим папоротни-

кам, более или менее близким к одному из названных родов. Однако фак получения анатомических препаратов эпидермиса ископаемых остатков го ворит о принадлежности Reticulopteris к семенным растениям, так как настоящих папоротников в ископаемом состоянии, как правило, эпидерми не сохраняется.

Опираясь на анатомические признаки, Reticulopteris можно отнест к семенным папоротникам (пор. Cycadofilicales). Среди последних наиболе сходное строение эпидермиса оказывается у некоторых представителе сем. Glossopteridaceae, в частности у рода Thinnfeldia. Кроме того, таки представители этого семейства, как Glossopteris, имеют сетчатое жилкова ние, хотя при совершенно иной форме листьев. Совокупность морфологи ческих и анатомических признаков не дает возможности, однако, уверенно отождествить описываемую форму ни с одним из известных представителе пор. Cycadofilicales и заставляет рассматривать Reticulopteris как особы род в составе сем. Glossopteridaceae.

Reticulopteris coriacea Kiritchkova, sp. n.

Голотип. Происходит из среднеюрских — нижнемеловых отложе ний Юломановской депрессии, скважина № 2252, глубина 299 м, образе № 5б, хранится во ВНИГРИ.

Описание. В коллекции имеется два отпечатка этого вида. Обра зец № 5б представляет собой отпечаток неполного линейного пера с рахисо

Рис. 2. Reticulopteris coriacea Kiritchkova, gen. et sp. n. Сегмент с деталями жилкования. 3×

0,3 см ширины. К нему очередно, всем осно ванием, почти под прямым углом прикреплены сег менты, иногда сросшиеся у основания и имеющи 0,7 см длины и 0,5 см ширины. Верхушка сегменто закругленная, края параллельные, завернутые внутр Жилки сильно погруженные. Главная жилка толстая разветвляющаяся у верхушки. От нее отходят очен тонкие едва заметные анастомозирующие друг с дру гом жилки следующего порядка, образующие пра вильную сеточку, ячейки которой слегка вытянуты поперечном направлении (см. рис. 2). Листья, очеви но, были толстыми, кожистыми, ксероморфными. Верх ний эпидермис сильно кутинизированный, клетк его едва различимы под микроскопом, полигонали ные с закругленными углами (рис. 1 *г*). Нижний эпи дермис тонкий, слабо кутинизированный. Клетк полигональные, неправильно расположенные (рис. 2 *д*); среди них разбросан частые устьица; устьица моноциклические, побочных клеток от 5 до 7 тако же формы и размеров, как и эпидермальные; замыкающие клетки слегк погруженные (рис. 2 *е*). Клетки верхнего и нижнего эпидермиса с пря мыми стенками.

На другом образце имеются отпечатки двух сегментов, идентичных опи санным выше.

Местонахождение. Восточный Урал, Юломановская депре сия, скважина № 2252, образец № 5б; Дуванкульская депрессия, скважин № 1, глубина 134,5 м, образец № 17ж.

Поступило
24 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Криштофович, Тр. Всесоюзн. геол. объед., в. 346 (1933 [2] В. Д. Принада, Сов. бот., № 4 (1940). [3] А. И. Турутанова-Кетов Бот. журн., **43**, № 5 (1958). [4] R. Florin, Acta hort. Berg., **17**, № 10 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ГЕНЕТИКА

А. К. СКВОРЦОВ

МЕЖВИДОВОЙ ГИБРИД ЗЛАКОВ FESTUCA RUBRA L. × F. LONGIFOLIA THUILL

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 25 XII 1959)

Узколистные овсяницы секции Ovinae Fr.— важные кормовые злаки, поэтому межвидовая гибридизация в этой группе представляет не только интерес для изучения систематики и эволюции овсяниц, но и может открыть новые пути в их использовании. Особенно интересно, конечно, получить гибриды между представителями двух разных подсекций этой секции. Однако такого рода попытки пока что были мало успешны ([1-4]). Известно ([4]), что и вообще скрещивание злаков с мелкими колосками очень затруднительно. Одной из основных причин этого, видимо, является пользование обычной техникой скрещивания с кастрацией, которая у злаков с мелкими колосками сильно повреждает органы цветка. Показано ([5]), что даже у пшеницы обрезка цветковых чешуй при кастрации отрицательно влияет на развитие зерновки. Поэтому автор настоящего сообщения для своей работы использовал метод «взаимного опыления» ([6]) без кастрации.

С помощью этого метода были получены неизвестные пока в литературе гибриды между овсяницей красной, Festuca rubra L. и овсяницей длиннолистной, F. longifolia Thuill. Первая из них относится к подсекции Extravaginales Hack. ([7]), вторая — к подсекции Intravaginales Hack. Происхождение родительских образцов: F. rubra — Московская обл., зарастающие пески в долине Оки, под Каширой; F. longifolia — Карельский перешеек, опушки песчаных боров близ Зеленогорска. Всего получено 11 гибридных растений. В настоящем сообщении дается их морфологическое описание, являющееся одновременно и доказательством гибридной природы. Цитологическим данным будет посвящена отдельная статья. Поскольку в литературе нет также непосредственно пригодного для диагносцирования наших гибридов изложения признаков исходных видов, такое изложение предпосылается описанию гибридных растений. Попутно будут введены некоторые новые термины, необходимые для точной характеристики анатомического строения листа узколистных овсяниц.

Festuca rubra. Возобновление (innovatio ([7])) как внутривлагалищное, так и (гораздо чаще) вневлагалищное с диагеотропным ростом молодого побега; встречаются и промежуточные типы. Влагалища листьев бесплодных побегов замкнутые до $^2/_3$ или почти доверху. Для листовой пластинки (здесь, как и далее, имеется в виду средняя часть пластинки средних листьев вегетативных побегов) характерно наличие резкого срединного киля, а также более слабых, но совершенно явственных боковых килей (рис. 1*а*). На поперечном разрезе листа слой мезофилла над срединным сосудистым пучком по вертикальной оси листа толще, чем по бокам от пучка. Вторые по величине (после срединного) сосудистые пучки (назовем их «пучками второй величины») лежат от срединного пучка на расстоянии вдвое большем, чем от края листа (обозначим отношение этих расстояний, имеющее, согласно исследованиям автора, весьма важное значение в систематике узколистных овсяниц, как «индекс положения пучка 2-й величины»; для F. rubra, следовательно, значение индекса равно 2). Еще более мелкие сосудистые пучки (назовем их «пучками 3-й величины») в числе 1—3 (с каждой стороны) лежат ниже пучка 2-й величины («в нижней группе») и в

числе 0—1 — выше пучка 2-й величины («в верхней группе»). Положение субэпидермальной склеренхимы в листе F. rubra строго соответствует положению сосудистых пучков; срединный тяж склеренхимы в ширину не превышает $1^1/_2$ диаметров своего сосудистого пучка. Краевые склеренхимные тяжи имеют в сечении треугольную (Δ-образную), реже V-образную форму и распространяются на наружную (нижнюю) поверхность листа не более, чем на внутреннюю. На верхней поверхности листа благодаря имеющимся продольным надрезам выделяются ребра. Ребра, прилежащие с обеих сторон к непарному срединному ребру, назовем первой парой боковых ребер, далее от них расположенные — второй парой и т. д.; полосу, лежащую между последним надрезом и краем листа, назовем краевой частью пластинки (к ребрам ее не причисляем). На листе F. rubra имеется 3—5 ребер, т. е. 1—2 пары боковых, редко — больше; все они на поперечном разрезе треугольные, иногда трапециевидные, но во всяком случае не закругленные. Глубина надреза, ограничивающего с наружной стороны первую пару боковых ребер, достигает $^2/_3$ общей толщины листа. Нижняя цветковая чешуя у F. rubra имеет длину 5—6 мм. Верхняя цветковая чешуя по килям по всей длине (или не менее $^3/_4$ длины) равномерно усажена короткими (0,06— 0,08—0,1 мм) шипиками. Пыльники длиной около 3,5 мм.

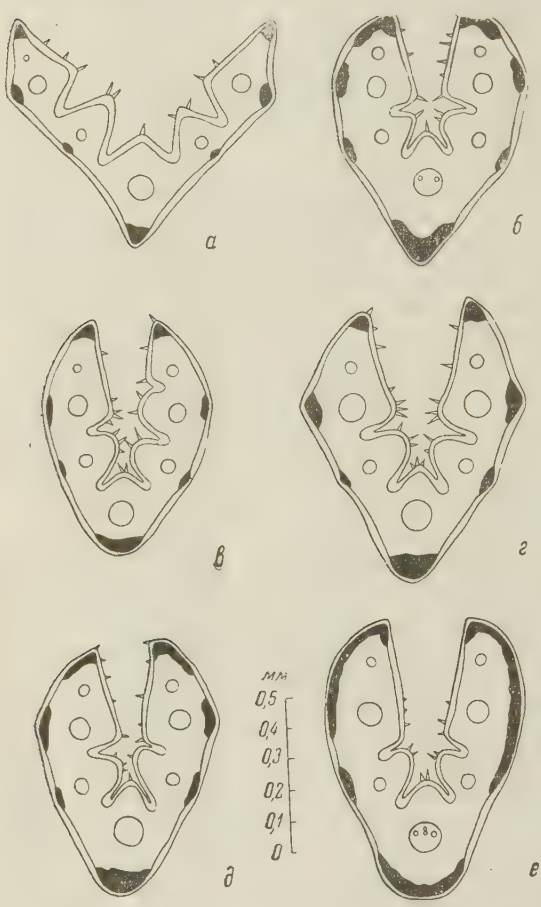


Рис. 1. Несколько схематизированный поперечный разрез листа вегетативного побега: *а* — Festuca rubra L.; *б* — *д* — F. rubra × F. longifolia; *е* — F. longifolia Thuill. Черным цветом обозначена склеренхима

Festuca longifolia. Возобновление строго внутривлагалищное. Влагалища листьев замкнуты лишь в самом основании (не более как до $^1/_5$ высоты). Листовая пластинка (рис. 1*е*) не имеет выраженных килей. Слой мезофилла под срединным пучком по средней линии и по бокам от пучка имеет одинаковую толщину. Индекс положения пучка второй величины — около 1,5. Пучков третьей величины в нижней группе 1—2, в верхней 1. Срединный тяж склеренхимы в 2—3 раза и более шире диаметра срединного пучка; остальная подэпидермальная склеренхима расположена чаще не узкими тяжами соответственно сосудистым пучкам, а широкими пластами; краевые тяжи в сечении V-образные, причем, как правило, переходят на наружную сторону пластинки значительно больше, чем на внутреннюю. На внутренней поверхности листа 3—5 (редко больше) ребер; ребра первой боковой пары закругленные, второй пары (если имеются) — плоские. Глубина надреза по наружной стороне первой пары ребер составляет $^1/_3$—$^1/_2$ общей толщины листа. Нижняя цветковая чешуя длиной 4—5 мм. Верхняя цветковая чешуя только в верхней трети усажена по килям шипиками длиной 0,05—0,08 мм. Пыльники длиной около 2,5 мм.

Festuca rubra × F. longifolia. Возобновление частично внутривлагалищное, но преимущественно вневлагалищное или промежуточного типа. Молодые побеги всегда, даже если они вполне вневлагалищного типа, апогеотропные. Промежуточный тип возобновления встречается гораздо чаще, чем у F. rubra. В этом случае молодой побег одет в основании 2—3 удлиненными предлистоподобными чешуями; часто такой побег не прободает влагалища кроющего листа, а остается внутри него, пока оно с возрастом не расщепится; иногда имеется типичный удлиненный предлист, но за ним следует лист не с нормально развитой, а с едва намеченной пластинкой. У разных экземпляров гибридных растений количественное соотношение типов возобновления различно. Влагалища листьев замкнуты до $^1/_2$ или даже $^2/_3$ своей высоты.

Листовая пластинка (рис. 1 *б* — *д*) имеет обычно явственный, хотя далеко не столь резкий, как у F. rubra, срединный киль; боковые кили против пучков второго разряда лишь редко едва намечены. Индекс положения пучка 2-й величины ближе к F. rubra — около 2. Пучков 3-й величины в нижней группе 1—2, в верхней 0—1. Срединный тяж склеренхимы в $1^1/_2$—3 раза выше диаметра соответствующего сосудистого пучка, уплощенный. Кривые тяжи склеренхимы в сечении V-образные и часто значительно заходят на наружную поверхность листа. В остальном склеренхима расположена небольшими уплощенными тяжами соответственно сосудистым пучкам; пластов склеренхимы, занимающих половину или даже больше каждой стороны листа (как это нередко наблюдается у F. longifolia) у гибридных растений не было замечено. Боковые ребра первой пары по глубине ограничивающих их надрезов и по форме — средние между типами F. rubra и F. longifolia. Ребра второй боковой пары, если есть,— округлые или уплощенные. Анатомическое строение листа гибридов подвержено известной изменчивости, в силу которой по общему впечатлению лист кажется больше похожим то на F. rubra (рис. 1*г*), то на F. longifolia (рис. 1 *д*).

Метелка у большинства гибридных растений в той или иной степени деформирована. Деформация заключается в неравномерном укорочении веточек вплоть до полного абортирования, в нарушении нормальной формы колосков, недоразвитии колосков или, наоборот, в зачаточных явлениях пролификации. Нижняя цветковая чешуя длиной 4—5 мм. Верхняя цветковая чешуя по килям до середины равномерно усажена шипиками длиной 0,05—0,08 мм. Пыльники длиной около 2 мм, т. е. короче, чем у обоих родителей, что связано с имеющим место у гибридов недоразвитием пыльцы. Процент абортивной пыльцы у гибридных растений от 80—85 до 95—98. У родительских видов, которых было исследовано по 4 экземпляра, абортивной пыльцы не более 3—5%. Семян гибриды почти не завязывают.

Кроме уже отмеченной некоторой неоднородности по ряду признаков, гибридные растения оказались также весьма разнообразными по внешнему облику дернины, высоте стебля, по цвету, длине, изогнутости листьев, по интенсивности побегообразования и пр. Это тем более интересно, что родительские формы (как первоначальные, использованные для скрещивания, так и их семенное потомство) не отличаются большим разнообразием. Например, F. longifolia постоянно имеет сизо-голубой цвет листьев; у всех наших растений F. rubra из-под Каширы цвет листьев ярко-светло-зеленый; из 11 гибридов у 8 листья оказались в разной степени голубоватыми, а у 3 — зелеными. Такая неоднородность F_1 заслуживает дальнейшего пристального изучения.

Ботанический сад Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

Поступило 24 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] T. L. Jenkin, J. Genetics, **28**, 205 (1933). [2] T. L. Jenkin, J. Genetics, **53**, 105, 112, 118, 125 (1955). [3] W. Ullmann, Forschungsdienst, **1**, 655 (1936). [4] W. Hertzsch, Züchter, **10**, 261 (1938). [5] К. А. Сорокин, Селекция и семеноводство, № 6, 13 (1940). [6] A. A. Manson, H. L. Carnahan, Breeding Perennial Forage Grasses, Washington, 1955; перевод ИЛ, 1959. [7] E. Hackel, Monographia Festucarum europaearum, Kassel — Berlin, 1882.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ЭКОЛОГИ

А. П. КУЗНЕЦОВ

К ВОПРОСУ О ВЗАИМООТНОШЕНИЯХ ВИДОВ В БИОЦЕНОЗАХ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 26 XI 1959)

Вопрос о взаимоотношениях видов в биоценозах является важнейши вопросом биоценологии. Знание характера этих межвидовых взаимоотн шений имеет решающее значение для понимания сущности биоценоза ка сложного природного явления.

Длительное время господствовало мнение о том, что между видами биоценозах преобладают сложные «внутрибиоценотические» связи, чт виды в биоценозах тесно связаны между собой и в высшей степени завис один от другого. Конечно, нельзя отрицать наличия между отдельными с членами биоценоза связей комменсализма, симбиоза, пищевых связей хищ ника и жертвы, отношений паразитизма и т. п. Нередко отдельные массовы формы сопровождаются свитой видов, связанных с ними подобного тип отношениями. Однако наряду с этим отношения между массовыми, руков дящими формами могут иметь и иную основу.

В последнее время появляется все больше данных ([2-9,11]) и др.), указы вающих на то, что часто биоценозы образуются из форм, биологически н однородных, в наименьшей степени связанных друг с другом, и что взаим отношения между массовыми видами в биоценозах носят в большинст случаев негативный характер. Подтверждением этому являются также наши данные по соотношению представителей разных пищевых группир вок, входящих в состав исследованных нами донных морских биоценоз из района северных Курильских островов и восточной Камчатки.

Нами было исследовано 16 биоценозов: 1) Modiolus modiolus + Mytilu edulis + Hydroidea + Spongia; 2) Echinarachnius parma; 3) Astarte ro landi; 4) Astarte alaskensis; 5) Macoma calcarea; 6) Cardium ciliatum 7) Ophiura sarsi; 8) Ophiopholis aculeata; 9) Pavonaria sp.+ Asteronyx l veni; 10) Ampelisca macrocephala; 11) Astarte ioani; 12) Brisaster townse di; 13) Brisaster latifrons; 14) Acila castrensis; 15) Artacama proboscidea + Ammotrypane aulogaster; 16) Rhodine gracilior + Pista vinogradovi.

В большинстве исследованных биоценозов наиболее массовые и част встречающиеся виды располагаются по степени своего количественно развития таким образом, что каждый последующий вид отличается от пр дыдущего по характеру питания.

Так, например, в группе руководящих и характерных видов биоцено Echinarachnius parma руководящий вид — плоский еж Echinarachni parma — является сестнофагом-фильтратором. Второй по количественно обилию вид имеет уже иной тип питания и принадлежит к числу плотоядны животных. Следующий за ним, третий, вид является собирающим детри фагом и т. д. (табл. 1).

Аналогичная картина наблюдается и в других биоценозах. В тех же сл чаях, когда два или несколько рядом стоящих видов биоценоза оказывают принадлежащими к одной и той же пищевой группировке, как это име место в биоценозе Brisaster townsendi (см. табл. 1), наблюдается простра ственная изоляция видов (например, распределение по «ярусам») или ж

Таблица 1

Соотношение количественного развития представителей различных пищевых группировок в группе руководящих и характерных видов в биоценозах

Вид	Индекс плотности*	Принадлежность к типу питания
Биоценоз Echinarachnius parma		
Echinarachnius parma	162,5	Сестонофаг-фильтратор
Strongilocentrotus sp.	29,8	Плотоядный
Pactinaria granulata	8,3	Собирающий детритофаг
Liocyma fluctuosa	8,3	Сестонофаг-фильтратор
Ophiopholis aculeata	7,8	Плотоядный
Tellina lutea	7,2	Собирающий детритофаг
Serripes groenlandicus	6,4	Сестонофаг-фильтратор
Биоценоз Brisaster townsendi		
Brisaster townsendi	89,0	Заглатывающий грунт
Ammotrypane aulogaster	28,0	Заглатывающий грунт
Ampelisca macrocephala	25,4	Сестонофаг-фильтратор
Laonice cirrata	19,0	Собирающий детритофаг
Nicomache lumbricalis	17,5	Заглатывающий грунт

* Корень квадратный из произведения биомассы на частоту встречаемости.

более тонкая пищевая дифференциация видов (уклонение в сторону большей монофагии).

В пользу того, что основные компоненты биоценозов «подбираются» из форм, биологически неоднородных, говорит также и тот факт, что в биоценозах исследованного нами района, а также во всех известных нам по литературе ([1,3,10,13,15-20] и др.) биоценозах группа форм, образующих основное ядро биоценоза (т. е. наиболее массовые и часто встречающиеся виды), как правило *, оказывается представленной видами, относящимися к разным родам, а часто и к разным семействам. В тех же случаях, когда в составе основного ядра биоценоза оказываются два или три вида одного и того же рода, как это имеет место, например, в биоценозах Astarte ioani, Astarte alaskensis, Cardium ciliatum, эти виды встречаются обычно на разных станциях или (если они и встречаются на одной и той же станции) один из них, как правило, сильно преобладает в количественном отношении над остальными.

Интересные данные, подтверждающие отмеченную нами закономерность сложения биоценозов из биологически неоднородных и, следовательно, в минимально возможной при данных условиях обитания степени зависящих друг от друга видов,— приводит Элтон ([12]). Автор указывает, что в каждом из исследованных им по литературным источникам наземных и водных сообществ в среднем 85% родов имеют всего по одному виду, а остальные роды оказываются представленными обычно двумя, реже тремя видами. Элтон проводит далее мысль о том, что такой неоднородный состав сообществ имеет большое значение для совместного существования видов, так как при этом ослабляется конкуренция между видами за пищу, поскольку расхождение между ними в характере, времени и месте питания оказывается более полным.

* В исследованном нами районе, например, группа форм, образующих основное ядро биоценозов (руководящие и характерные виды), в 13 биоценозах из 16 (81,3%) оказалась представленной видами, относящимися к разным родам.

Приведенные примеры достаточно убедительно, на наш взгляд, говорят в пользу того, что биоценозы (во всяком случае их основное ядро) действительно складываются из биологически неоднородных и, следовательно, в наименьшей степени зависящих друг от друга организмов. Такой состав биоценозов, естественно, снижает конкуренцию между видами и способствует наиболее полному использованию ими условий жизни, имеющихся в каждом конкретном месте обитания.

Принимая во внимание все сказанное выше, нам представляются наиболее правильными определения биоценоза тех авторов ([4,6,8,11]), которые понимают биоценоз как исторически сложившуюся в определенных условиях группировку организмов, совместно использующих данное место обитания в целях питания, размножения, защиты от врагов и т. д., при наименьшей конкуренции друг с другом.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
23 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Броцкая, Л. А. Зенкевич, Тр. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океанограф., 4, 1939. [2] Я. А. Бирштейн, Реликты в пресных и солоноватых водах СССР, Докт. диссертация, М., 1947. [3] В. П. Воробьев, Тр. АЗЧЕРНИРО, в. 13 (1949). [4] Л. А. Зенкевич, Фауна и биологическая продуктивность моря, М., 1, 1951. [5] В. С. Ивлев, Изв. АН ЛатвССР, в. 10 (87) (1954). [6] В. С. Ивлев, Экспериментальная экология, М., 1955. [7] Г. В. Никольский, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1 (1947). [8] Е. П. Турпаева, ДАН, 65, № 1 (1949). [9] Е. П. Турпаева, Тр. Инст. океанол., 20 (1957). [10] З. А. Филатова, Л. А. Зенкевич, Тр. Всесоюзн. гидробиол. общ., 8, 1957. [11] А. А. Шорыгин, Бюлл. МОИП, отд. биол., 6 (1955). [12] Ch. Elton, J. Animal Ecol., 15, № 1 (1946). [13] T. Gislen, Epibioses of the Gulmar Fjord, 1—2, Kristinbergs Zoologiska Station, 1877—1927, № 3—4, Uppsala, 1930. [14] K. Möbius, Die Auster und Austerwirtschaft, Berlin, 1877. [15] A. R. Molander, Animal communities on soft bottom areas in the Gulmar Fjord, Kristinbergs Zoologisca Station, 1877—1927, № 2, Uppsala, 1930. [16] G. G. Petersen, Rep. Danisch. Biol. Stat. Board of Agric., 21, 191 (1913). [17] G. G. Petersen, Rep. Danisch. Biol. Stat., 22, 1914. [18] G. G. Petersen, Rep. Danisch. Biol. Stat., 25, 1918. [19] R. Spärck, Rapp. and Proc., verb., № 57, 1929. [20] R. Spärck, Medd. Grönland, 100, 1 (1933).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ГИДРОБИОЛОГИЯ

М. М. КАМШИЛОВ

ЗАВИСИМОСТЬ РАЗМЕРОВ ГРЕБНЕВИКА BEROË CUCUMIS FABR. ОТ ПИТАНИЯ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 11 XII 1959)

Ранее ([1,2]) было экспериментально показано, что гребневик Beroë cucumis питается гребневиками других видов, и в частности широко распространенным в прибрежье Мурмана гребневиком Bolinopsis infundibulum (Mortensen). При контакте происходит быстрый захват болинопсис, дезинтеграция ее в глотке и распределение отдельных частиц перевариваемого гребневика в каналах гастроваскулярной системы берое. Однако вопрос о том, могут ли вещества болинопсис использоваться для роста и развития берое, строго говоря, не был еще решен. Для его решения был изучен рост берое, питающихся и не питающихся гребневиками болинопсис.

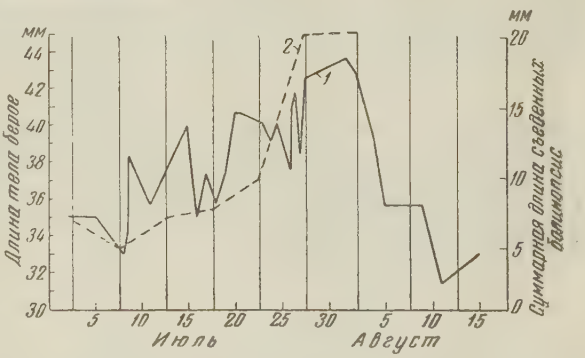


Рис. 1. Рост берое № 14 под влиянием питания гребневиками болинопсис. *1* — берое; *2* — болинопсис. Зигзаги на кривой роста берое определяются неравномерностью кормления

На рис. 1 представлено изменение длины тела берое № 14 с 2 VII по 15 VIII 1958 г. Измерения производились под бинокулярной лупой с помощью окулярмикрометра. Рисунок показывает, что с 2 VII по 1 VIII произошло изменение длины тела берое с 35,0 до 43,5 мм. 3 VIII животное прекратило ловлю болинопсис, 4 VIII выделило в воду первую порцию оплодотворенных развивающихся яиц; 21 VIII оно погибло. За период питания берое поймала 44 экземпляра болинопсис длиною от 10,0 до 35,0 мм (в среднем 17,7 мм). Общая суммарная длина съеденных болинопсис по пятидневкам представлена на рис. 1 пунктирной линией. Нетрудно обнаружить хорошее совпадение кривой увеличения линейных размеров берое с кривой, характеризующей интенсивность питания. С момента прекращения питания начинается уменьшение длины тела берое. Таким образом, выявилась явная связь между ростом и половым созреванием берое, с одной стороны, и ловлей и перевариванием болинопсис — с другой.

На рис. 2 представлены материалы по росту двух берое — № 1 и № 15. Берое № 1 с 20 VI по 20 VIII не получала болинопсис. За это время ее линейные размеры уменьшились с 23,0 до 15,0 мм. С 20 VIII до 17 IX этот гребневик съел 7 целых болинопсис средним размером 17,2 мм и «обглодал» гребные пластинки у 3 крупных подсаженных к нему болинопсис. Длина берое № 1 за период питания этими гребневиками увеличилась с 15,0 до 30,0 мм. Берое № 15 с 5 VII по 10 VIII не получала болинопсис; ее длина за

это время уменьшилась с 55,0 до 31,5 мм. С 11 VIII по 5 IX она переварила 10 болинопсис, в среднем 20,0 мм длиной; за период кормления ее размеры увеличились с 31,5 до 45,0 мм. После прекращения питания длина животного стала уменьшаться, достигнув к 7 X 25,0 мм. Таким образом, кормление берое № 1 и № 15 сопровождалось увеличением размеров кормящихся животных, а прекращение кормления приводило к уменьшению длины тела подопытных организмов.

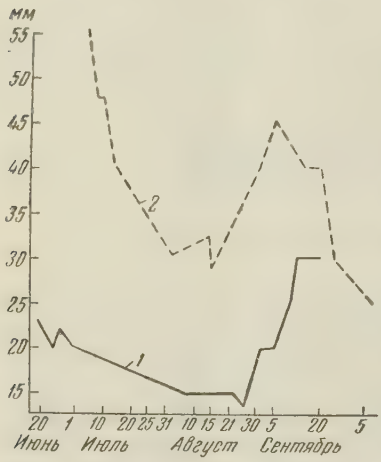


Рис. 2. Изменение длины тела берое № 1 (*1*) и № 15 (*2*) под влиянием голодания и кормления гребневиками болинопсис

На рис. 3 представлены материалы по росту берое № 46, № 52 и № 53. Лишь берое № 53 в период с 16 по 27 IX съела 6 экземпляров болинопсис размером 10,0 мм; животные № 46 и № 52 не питались. У всех голодающих гребневиков длина тела существенно уменьшилась. Интересно отметить, что в воде, где содержались эти гребневики, часто встречались (иногда в значительных количествах) диатомовые и перидиниевые водоросли, бактерии, инфузории, ресничные черви, планктонные ракообразные. Видимо, все эти организмы не могли быть использованы берое в качестве пищевых объектов, так как, несмотря на их присутствие, происходило прогрессивное уменьшение размеров живущих среди них гребневиков.

В табл. 1 приведены данные об изменении длины тела берое при голодании и при кормлении гребневиками болинопсис. При голодании берое уменьшаются в размерах, в среднем на 0,375 мм ежесуточно, или на 0,873 % от первоначальной длины. Относительная скорость уменьшения в размерах не находится в связи с первоначальным размером берое.

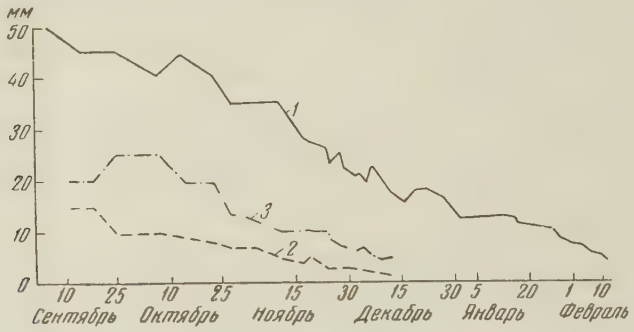


Рис. 3. Уменьшение длины тела гребневиков № 16 (*1*), № 52 (*2*) и № 53 (*3*) под влиянием голодания

Реакция различных берое на кормление более разнообразна, чем на голодание. Берое № 14, съедая в сутки по болинопсис размером 26,1 мм, увеличивалась за это время в длину в среднем на 0,283 мм; близкая по величине берое № 15, потребляя этих гребневиков длиной 7,7 мм, росла почти вдвое быстрее (0,52 мм в сутки). Подобное различие, видимо, связано с тем, что берое № 14 не только росла в длину, но и готовилась к размножению, к которому и приступила через месяц после начала опыта с кормлением.

В последней колонке табл. 1 подсчитаны примерные нормы питания трех берое, обеспечивающие ежедневный прирост на 1 мм. Если в качестве кормовой единицы выбрать болинопсис размером 10 мм, то для обеспечения

жесуточного прироста в 1 мм берое № 1 должна съедать по 1 болинопсис через каждые 56,6 часа, берое № 14 — через 9,2 часа, берое № 15 — через 31,1 часа. Как показывает табл. 1, для обеспечения ежесуточного прироста на 0,442 мм (или на 1,62 % от первоначального размера) берое должна съедать в среднем за сутки по одной болинопсис длиной 13,1 мм, или получать по болинопсис размером 10 мм через каждые 18,3 часа. Эти величины, очевидно, могут рассматриваться как минимальная потребность берое в пище.

В Баренцевом море нередко встречаются берое, значительно превышающие по длине 100 мм. Если для суточного прироста на 0,442 мм требуется переварить болинопсис длиной 13,1 мм, то для достижения 100 мм нужно съесть 297 болинопсис длиной 10 мм; если исходить из данных табл. 1, переваривание займет 226 суток. Видимо, в действительности, берое питается более интенсивно и, конечно, использует более крупных особей болинопсис.

Приведенный расчет, рассматриваемый как грубо ориентировочный, показывает, какое опустошение среди гребневиков других видов должны производить берое и, следовательно, как велика их роль в био-

Таблица 1

Изменение длины тела нескольких берое в результате голодания и под влиянием кормления гребневиками болинопсис

№№ п.п.	№ берое	Голодание						Кормление							
		первонач. длина, мм	длина после голодания, мм	уменьшение длины, мм	продолжит. голод., суток	средн. уменьш. длины за сутки, мм	относит. уменьш. длины за сутки, %	первонач. длина, мм	длина после кормления, мм	прирост длины, мм	продолжит. кормл., суток	средн. прирост за сутки, прирост, мм	относит. суточный прирост, %	суммарная длина съеден. болинопсис, мм	длина болинопсис в средн. за сутки, мм	интервал времени между необход. кормлениями болинопсисами дл. 10 мм для прироста в 1 мм
1	1	23,0	15,0	8,0	60	0,133	0,58	15,0	30,0	15,0	28	0,53	3,52	120	4,28	56,6
2	14	43,5	31,5	12,0	10	0,835	1,93	35,0	43,5	8,5	30	0,283	0,81	782	26,1	9,2
3	15	55,0	31,5	23,5	36	0,653	1,15	31,5	45,0	13,5	26	0,52	1,65	200	7,7	31,1
4	15*	45,0	25,0	20,0	33	0,608	1,35									
5	46	50,0	4,0	46,0	159	0,289	0,58									
6	52	15,0	1,5	13,5	93	0,145	0,97									
7	53	25,0	4,0	21,0	66	0,318	1,27									
8	59	88,0	45,0	43,0	43	1,000	1,18									
Среднее						0,375	0,873					0,442	1,62		13,1	18,3

* Второй период голодания гребневика № 15.

логической продуктивности моря. Способность берое длительное время обходиться без пищи позволяет этим животным долго существовать вне контакта с гребневиками других видов, что, несомненно, является весьма важным приспособительным признаком, способствующим сохранению берое и его расселению по широкой акватории.

Мурманский морской биологический институт
Кольского филиала им. С. М. Кирова
Академии наук СССР

Поступило
11 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. М. Камшилов, ДАН, **102**, № 2, 399 (1955). [2] М. М. Камшилов, ДАН, **130**, № 5 (1960).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

БИОФИЗИКА

К. В. СМИРНОВ и В. А. ШАТЕРНИКОВ

О ПОЯВЛЕНИИ АЦЕТИЛХОЛИНА В КРОВИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком Л. С. Штерн 19 XI 1959)

В настоящее время твердо установлено, что в патогенезе лучевой болезни очень большую роль играют разнообразные изменения нейро-гуморальных регуляторных процессов. В частности, были выявлены различные отклонения от нормы метаболизма ацетилхолина.

Предположение о возможном увеличении количества ацетилхолина в организме при рентгеновском облучении высказал Conard ([16]), изучая влияние облучения на моторную деятельность тонкого кишечника крыс. При этом он отметил торможение холинэстеразной активности тонкого кишечника. Н. Е. Кузнецова ([6]) установила, что в периферической крови собак, облученных рентгеновскими лучами хронически (по 15 r в день при суммарной дозе 1035—2210 r), на определенных стадиях болезни повышается содержание ацетилхолина и снижается холинэстеразная активность. Исследованиями Е. Н. Петровниной ([7]) было обнаружено, что в различных тканях белых крыс (в головном мозгу, печени, селезенке, легких) на 3 сутки после введения полония в дозе 0,15 м Cu/кг снижалось содержание ацетилхолина при повышении холинэстеразной (и холинацетилазной — в головном мозгу) активности; затем содержание ацетилхолина увеличивалось при снижении холинэстеразной активности (в головном мозгу — повышении холинацетилазной активности).

Понижение холинэстеразной активности при лучевых поражениях в периферической крови и тканях различных органов отметил ряд авторов ([15,17-19]). Волнообразные нарушения холинэстеразной активности ткани печени, селезенки, легких, надпочечников, сыворотки крови при рентгеновском облучении собак в дозах 100 и 500 r были установлены Н. Е. Пономаренко ([10]).

Целью настоящей работы явилось выяснение участия тонкого кишечника и печени в метаболизме ацетилхолина при воздействии γ-облучения.

Эксперименты были проведены на 3 собаках, ангиостомированных по методу Е. С. Лондона в нашей модификации (в качестве канюль использовали изолированные участки тонкого кишечника). Стомы накладывали на воротную и печеночную вены. Взятие крови производили через 18 час. после кормления, одновременно из бедренной артерии, из воротной и печеночной вен.

Кровь, взятую в количестве 2 мл, экстрагировали 8 мл рингеровского раствора (pH 7,6) с эзерином (в концентрации $2 \cdot 10^{-5}$) при нагревании в кипящей бане в течение 5 мин. После охлаждения и центрифугирования экстракт испытывали на биологическом тест-объекте (спинной мышце пиявки). Для учета действия на мышцу пиявки других активных веществ, присутствующих в крови, производили контрольный опыт, в котором испытывали на тест-объекте тот же экстракт через 1 час после добавления к нему лошадиной сыворотки, содержавшей активную холинэстеразу. Разность между величиной сокращения мышцы в опыте и контроле соответствовала

величине ее сокращения, вызванного содержавшимся в крови ацетилхолином. Для определения зависимости между величиной сокращения мышцы пиявки и концентрацией ацетилхолина в растворе на тест-объекте испытывали стандартные растворы ацетилхолина различной концентрации.

Было обнаружено, что до облучения у всех 3 собак как в артериальной периферической крови, так и в крови, оттекающей от кишечника и печени, ацетилхолин содержался лишь в виде следов.

После обследования в норме животных подвергали однократному тотальному воздействию γ-лучей Co^{60} в дозе 300 г при мощности дозы 450—460 г/мин.

Результаты определений содержания ацетилхолина в крови этих собак, взятой из разных кровеносных сосудов, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание ацетилхолина в крови собак, облученных γ-лучами Co^{60} в дозе 300г (в микрограмм-процентах)

Время после облучения	Собака Нимфа			Собака Лиллипут			Собака Лавр		
	а.	в.в.	п.в.	а.	в.в.	п.в.	а.	в.в.	п.в.
2 часа	—	3	—	—	2	—	—	2	—
2 суток	1	15	2	3	15	5	—	10	—
6 »	3	5	6	—	5	—	—	6	—
9 »				—	4	—	3	6	5
14 »				—	3	—	—	5	—
22 »				—	2	—	—	5	—

Примечания. I. а. — артерия, в.в. — воротная вена, п.в. — печеночная вена. II. Собака Нимфа пала после облучения на 6 сутки, собаки Лиллипут и Лавр — на 22 сутки.

Уже через 2 часа после радиационного воздействия натощак у всех подопытных собак начинал появляться ацетилхолин в крови, оттекающей от кишечника, но печень его при этом полностью задерживала.

На 2 сутки кишечник выделял в кровь еще больше ацетилхолина — его концентрация в крови воротной вены повышалась до 10—15 μг-%. В это же время у двух собак ацетилхолин не только проходил через печень, но его можно было обнаружить и в артериальной крови.

Через 6 дней после облучения количество ацетилхолина в крови воротной вены несколько уменьшалось, и у двух собак печень снова полностью задерживала ацетилхолин, тогда как у одной собаки, Нимфы (которая вскоре погибла), печень и в этот срок пропускала ацетилхолин, и его обнаруживали как в крови печеночной вены, так и в артериальной крови. Подобный прорыв ацетилхолина через печень был обнаружен у собаки Лавр через 9 дней после облучения.

Наличие ацетилхолина в крови воротной вены имело место у всех собак до конца наблюдений.

Появление ацетилхолина в кровотоке известно и в случае других физиологических и патологических состояний ([1,2]). В частности, ряд авторов сообщали о наличии ацетилхолина в крови, оттекающей от пищеварительного тракта при его функциональной активности ([11-14]).

Постоянное поступление ацетилхолина в печень при лучевой болезни не может быть безразличным для функций данного органа. Следует указать, что ацетилхолин обладает значительной биохимической активностью. Так, по данным Н. Н. Демина ([3-5]), он влияет на активность катепсинов, сукциндегидразы и цитохромоксидазы, повышает реактивность белковых SH-групп; согласно А. Ф. Платоновой-Покровской ([8,9]), он способствует отложению гликогена в печени; описаны и другие пути влияния ацетилхолина на обмен веществ. Возможно, что ацетилхолин, проникая в печень, оказы-

вает в этом отношении и известное положительное влияние. В то же время ацетилхолин может воздействовать и отрицательно как на обмен веществ тканей непосредственно, так и, в особенности, рефлекторно, при его распространении в общем кровотоке, путем раздражения соответствующих хеморецепторов.

Биологическая значимость постоянного наличия ацетилхолина в крови воротной вены при лучевой болезни и его выхода иногда в общий кровоток заслуживает специального изучения.

Поступило
18 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Е. Альперн, Химические факторы нервного воздействия в организме человека, М., 1944. [2] Д. Е. Альперн, Гуморальные факторы реактивности нервной системы, Харьков, 1949. [3] Н. Н. Демин, Биохимия, **20**, 317 (1955). [4] Н. Н. Демин, Изв. АН СССР, сер. биол., № 6, 67 (1955). [5] Н. Н. Демин, Укр. биохим. журн., **27**, 460 (1955). [6] Н. Е. Кузнецова, Тез. докл. научн. конфер. по пробл. Патогенез, клиника, терапия и профил. луч. бол., 1957. [7] Е. Н. Петровнина, Диссертация, М., 1958. [8] А. Ф. Платонова-Покровская, Бюлл. эксп. биол. и мед., **30**, 66 (1950). [9] А. Ф. Платонова-Покровская, Бюлл. эксп. биол. и мед., **30**, 273 (1950). [10] Н. Е. Пономаренко, Мед. радиол., **1**, 5, 13 (1956). [11] В. Г. Прокопенко, Бюлл. эксп. биол. и мед., **11**, 326 (1941). [12] В. Г. Прокопенко, Бюлл. эксп. биол. и мед., **13**, 91 (1942). [13] И. П. Разенков, К механизму регуляций деятельности пищеварительных желез, М.— Л., 1937. [14] И. П. Разенков, Новые данные по физиологии и патологии пищеварения, М., 1948. [15] J. Burn, P. Kordik, R. Mole, J. Physiol., **116**, 5 (1952). [16] R. Conard, J. Physiol., **165**, 375 (1951). [17] R. Conard, Am. J. Physiol., **170**, 418 (1952). [18] W. H. Florsheim, M. E. Morton, Am. J. Physiol., **176**, 15 (1954). [19] H. Lűthy, Radiol. Clinica, **22**, 49 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

БИОХИМИЯ

С. С. ДЕБОВ и действительный член АМН СССР С. Р. МАРДАШЕВ

α-УРЕИДО-β-МЕТИЛЯНТАРНАЯ КИСЛОТА КАК ВОЗМОЖНЫЙ ПРЕДШЕСТВЕННИК ПУРИНОВ

В настоящее время установлено, что в биосинтезе азотистых оснований нуклеиновых кислот участвуют дикарбоновые аминокислоты и их амиды. Так, углеродная цепь и аминогруппа аспарагиновой кислоты используются для образования пиримидинового ядра, а амидная группа глютамина и аминная аспарагиновой кислоты являются предшественниками 3, 9 и, соответственно, 1 атомов азота пуринов ([1,2]).

В последние годы в бесклеточных экстрактах Clostridium tetanomorphum была обнаружена β-метиласпарагиновая кислота ([3,4]), а позднее показано ее участие в реакциях переаминирования в печени крыс ([5]). Учитывая то большое значение, которое имеет аспарагиновая кислота для биосинтеза пуринов и пиримидинов, представляло интерес проверить также возможность использования β-метиласпарагиновой кислоты, и в частности ее карбамильного производного, для образования азотистых оснований.

В настоящей работе приводятся предварительные данные, полученные нами в этом направлении.

Использованная в опытах α-уреидо-β-метилянтарная кислота (карбамилметиласпарагиновая) была получена Г. А. Галеговым (лаборатория биохимии микробов Института биологической и медицинской химии АМН СССР) по методу Ника и Митчелла ([6]) путем конденсации *DL*-треоизомера β-метиласпарагиновой кислоты ([5]) с циановокислым калием. Многократно перекристаллизованный продукт не содержал примеси метиласпарагиновой кислоты и имел температуру плавления 153—154°.

Опыты ставились со срезами печени белых крыс. Постановка опытов была следующей: 500 мг срезов печени суспендировали в 1,8 мл раствора Кребса ([7]), содержащего 0,2 мл 0,1 *M* раствора натриевой соли АТФ и 0,15 μмол. кодегидразы I. К опытным пробам добавляли, кроме того, по 26 μмол. натриевой соли α-уреидо-β-метилянтарной кислоты и затем инкубировали в аэробных условиях при 37° в течение 3 час. По окончании инкубации пробы быстро охлаждали и белки осаждали хлорной кислотой (конечная концентрация 0,7 *N*). Выпавший осадок белка отделяли центрифугированием, надосадочную жидкость нейтрализовали на холоду раствором KOH, осадок $KClO_4$ удаляли центрифугированием и полученную таким путем нейтрализованную надосадочную жидкость исследовали хроматографией на бумаге. Для этого на лист фильтровальной бумаги Ватман № 1 обычным образом наносили по 0,2 мл надосадочной жидкости (контрольные и опытные пробы) и необходимые свидетели. Для проявления хроматограмм использовали несколько систем растворителей: *н*-бутанол —85%-я HCOOH — вода (52 : 47 : 1), изомасляная кислота — NH_4OH — 0,1 *M* версен — вода (33 : 0,53 : 1,4 : 18,6) и боратный растворитель по Кленову и Лихтлеру ([8]). При постановке одномерных нисходящих хроматограмм лучшие результаты получены с боратным растворителем.

После того как фронт растворителя продвигался на 40—50 см, хроматограммы высушивали на воздухе, просматривали в ультрахемископе и места расположения пуриновых и пиримидиновых соединений обводили карандашом.

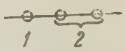
Пример полученной хроматограммы дан на рис. 1. Из рисунка видно, что в опытной пробе, инкубированной с добавкой α-уреидо-β-метилянтарной кислоты, появилось новое пятно с $R_f = 0{,}42$, не обнаруживаемое в контрольной пробе. В опытной пробе отмечается также значительная интенсификация пятен с $R_f = 0{,}52$ и 0,65.

Для идентификации образующегося в опытной пробе нового вещества была предпринята его изоляция с помощью ионообменной хроматографии. Для этой цели была использована смола Дауэкс-50 × 8 (200—400 меш) в водородной форме. Через колонку высотой 10 см и диаметром 1 см сначала было пропущено 10 мл надосадочной жидкости, а затем дистиллированная вода (300 мл). На выходе колонки собирали фракции по 10 мл каждая и измеряли их экстинкцию при 260 мμ в спектрофотометре СФ-4.

Полученная в одном из типичных опытов выходная кривая дана на рис. 2.

С помощью смолы Дауэкс-50 удалось выделить 2 фракции, сосредоточенные в пробирках №№ 2—6 и 16—21. Элюаты были высушены в вакуумэксикаторе над серной кислотой, плотный остаток растворен в минимальном количестве воды и исследован путем хроматографии на бумаге. На хроматограм-

Рис. 1. Схема хроматограммы инкубатов срезов печени крысы (боратный растворитель). *1* — контроль; *2* — опытные пробы, инкубированные с добавкой α-уреидо-β-метилянтарной кислоты



ме (рис. 3*А*) видно, что фракция, сосредоточенная в пробирках №№ 16—21, содержит только одно неизвестное вещество, образованное в опытных пробах, инкубированных с α-уреидо-β-метилянтарной кислотой. По величине R_f можно было предположить, что это вещество является не свободным пуриновым или пиримидиновым основанием, а, по-видимому, нуклеотидом. Контрольные хроматограммы подтвердили это предположение, так как все испытанные природные пурины и пиримидины имели другие значения R_f.

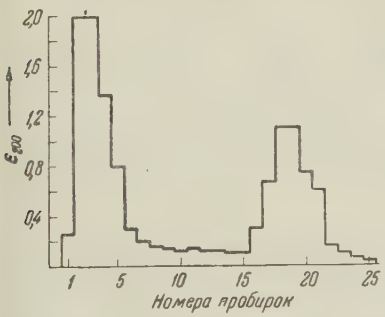


Рис. 2. Выходная кривая, полученная при пропускании безбелкового фильтрата пробы, инкубированной с добавкой α-уреидо-β-метилянтарной кислоты, через колонку с Дауэкс-50

Для идентификации неизвестного вещества плотный осадок, полученный после высушивания элюата из пробирок №№ 16—21, был гидролизован на кипящей водяной бане в течение 1 часа в 72% растворе хлорной кислоты. Гидролизат затем был нейтрализован на холоду раствором KOH, осадок $KClO_4$ удален центрифугированием, а надосадочная жидкость частично упарена и нанесена на бумажную хроматограмму. На эту же хроматограмму были нанесены в качестве свидетелей природные пуриновые и пиримидиновые основания (гуанин, аденин, гипоксантин, ксантин, мочевая кислота, тимин, урацил, цитозин, 5-метилцитозин, оротовая кислота, 5-метилоротовая кислота). При просмотре хроматограммы в ультрахемископе оказалось, что R_f исследуемого вещества в результате гидролиза изменился: до гид-

ролиза он был равен 0,46, а после гидролиза 0,55. Из всех свидетелей R_f 0,55 имеет только ксантин. Этот факт позволил предположить, что исследуемое вещество является ксантозиловой кислотой. При проверке оказалось, что R_f исследуемого вещества действительно точно соответствует R_f ксантозиловой кислоты (рис. 3, *Б*).

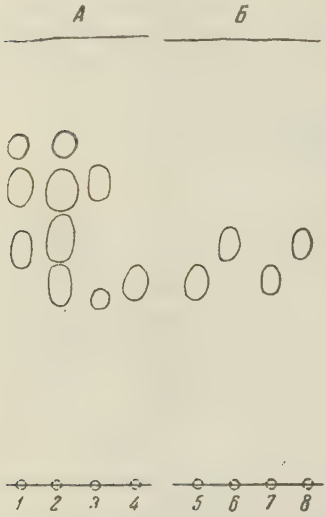


Рис. 3. Схемы хроматограмм полученных в боратном растворителе. *А* — безбелковые фильтраты инкубатов срезов печени крысы и фракции, выделенные на колонке с Дауэкс-50; *Б* — исследуемое вещество, образованное в опытных пробах, до и после гидролиза. *1* — контроль; *2* — проба, инкубированная с добавкой α-уреидо-β-метилянтарной кислоты (опыт); *3* — фракция опытной пробы, полученная с Дауэкс-50 (пробирки №№ 2—6); *4* — то же (пробирки №№ 16—21); *5* — вещество, образованное в пробах, инкубированных с добавкой α-уреидо-β-метилянтарной кислоты (до гидролиза); *6* — то же (после гидролиза); *7* — ксантозиловая кислота (свидетель); *8* — ксантин (свидетель)

Окончательно это предположение было подтверждено путем сравнения спектров поглощения ультрафиолета. Для этого участки хроматограммы с местами расположения фракции исследуемого вещества, полученной на колонке Дауэкс-50 (пробирки №№ 16—21), и гидролизата этой же фракции, были вырезаны и элюированы 0,01 *N* раствором HCl. Одновременно

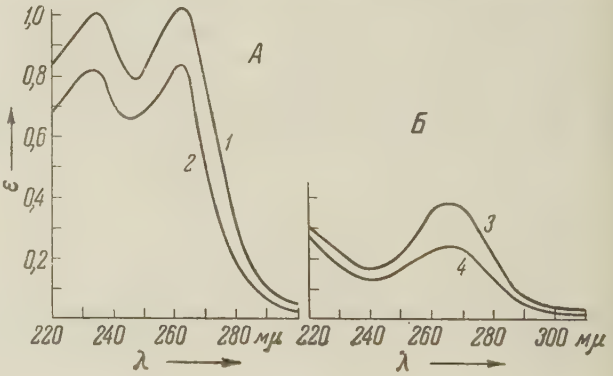


Рис. 4. Спектры поглощения ультрафиолета элюатами ксантозиловой кислоты (*А*) и ксантина (*Б*). *1* — ксантозиловая кислота (свидетель); *2* — ксантозиловая кислота, образованная в опытных пробах; *3* — ксантин (свидетель); *4* — гидролизат ксантозиловой кислоты, образованной в опытных пробах

с той же хроматограммы были вырезаны и элюированы пятна свидетелей — ксантозиловой кислоты и ксантина. После этого были сняты спектры поглощения ультрафиолета всех четырех элюатов (рис. 4).

Спектры поглощения ксантозиловой кислоты и исследуемого вещества, а также ксантина и гидролизата исследуемого вещества оказались идентичными.

Полученные результаты показывают, что при инкубации срезов печени белых крыс в присутствии α-уреидо-β-метилянтарной кислоты и АТФ образуется в значительных количествах ксантозиловая кислота. Механизм образования ксантозиловой кислоты неясен и требует специального изучения. Возможно, что уреид метилянтарной кислоты является специфическим предшественником ксантина и гуанина ([9]), но не исключена также возможность и неспецифического использования уреидной или карбамильной группы.

Механизм биологического превращения глютаминовой кислоты в β-метиласпарагиновую является необычным, так как метильная группа принадлежит С-3 атому глютаминовой кислоты ([10]). Этот механизм может осуществлять либо внутримолекулярный перенос двухуглеродистого фрагмента (транскарбоксиметилирование), либо своеобразное разуплотнение молекулы глютаминовой кислоты с образованием 2 и 3 углеродистых фрагментов с последующей реконденсацией в метиласпарагиновую кислоту. Если нечто аналогичное имеет место и в превращениях метиласпарагиновой кислоты или ее производных, тогда возможно образование из α-уреидо-β-метилянтарной кислоты карбамилглицина (уреидоуксусной кислоты), который и вовлекается в синтез пуринов.

Первый Московский медицинский институт
им. И. М. Сеченова

Поступило
20 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. Райхард, в кн. Нуклеиновые кислоты под ред. Э. Чаргаффа и Дж. Дэвидсона, ИЛ, 1957, стр. 223. [2] S. C. Hartman, J. M. Buchanan, Ann. Rev. Biochem., 28, 365 (1959). [3] H. A. Barker, R. D. Smyth et al., Arch. Biochem. and Biophys., **78**, 468 (1958). [4] H. A. Barker, R. D. Smyth et al., J. Biol. Chem., 234, 320 (1959). [5] Г. А. Галегов, С. Р. Мардашев, ДАН, **129**, 209 (1959). [6] J. F. Nyc, H. K. Mitchell, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1382 (1947). [7] H. A. Krebs, K. Henseleit, Zs. physiol. Chem., **210**, 33 (1932). [8] H. Klenow, E. Lichtler, Biochim. et Biophys. Acta, **23**, 6 (1957). [9] U. Lagerkvist, J. Biol. Chem., **233**, 138 1958). [10] A. Munch-Petersen, H. A. Barker, J. Biol. Chem., **230**, 649 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

БИОХИМИЯ

В. Е. СОКОЛОВА, О. Н. САВЕЛЬЕВА и Г. А. СОЛОВЬЕВА

О ТОКСИЧНОСТИ ХЛОРОГЕНОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К ГРИБУ PHYTOPHTHORA INFESTANS

(Представлено академиком А. И. Опариным 28 VIII 1959)

В ряде работ ([1-4]), касающихся вопросов иммунитета растений к патогенным микроорганизмам, степень устойчивости растений к поражению связывается с содержанием хлорогеновой кислоты.

В опытах с клубнями картофеля было установлено ([3]), что в ответ на заражение Helminthosporium carbonum в срезах клубней образуются хлорогеновая и кофейная кислоты, задерживающие рост этого гриба. Хлорогеновая кислота в концентрации $8 \cdot 10^{-3}$ подавляла рост H. carbonum на 40%, а кофейная — в концентрации $1 \cdot 10^{-2}$— на 100%. Однако в этих же опытах было обнаружено, что фунгистатическое действие экстрактов, полученных из срезов клубней, пораженных H. carbonum, значительно выше действия препаратов хлорогеновой и кофейной кислот.

Аналогичные данные были получены и в опытах по влиянию хлорогеновой и кофейной кислот, выделенных из листьев растений картофеля, на рост F. nivale и Phytophthora infestans ([4]). Хлорогеновая кислота подавляла рост F. nivale в концентрации 1—1,5 мг/мл, а рост Ph. infestans — в концентрации 2 мг/мл; кофейная кислота приостанавливала рост этих грибов в концентрации 0,5—0,8 и 1 мг/мл, соответственно.

Исследованиями нашей лаборатории ([5]) было показано, что клубни картофеля сорта, более устойчивого к Ph. infestans, отличаются и большим содержанием хлорогеновой кислоты.

Однако, согласно нашим наблюдениям ([6]), при заражении фитофторой клубней картофеля, у устойчивого к этому заболеванию сорта концентрация хлорогеновой кислоты в месте поражения, где образуется некроз, препятствующий дальнейшему распространению паразита, значительно ниже, чем у неустойчивого, не образующего некроза. Следует отметить, что повышенное содержание хлорогеновой кислоты в пораженных тканях клубней неустойчивого сорта, доходящее до 122 мг-%, отнюдь не препятствует разрастанию мицелия фитофторы.

Естественно, что в сложном комплексе растение — патогенный микроорганизм очень трудно отделить действие одного какого-либо соединения от действия других, одновременно присутствующих в тканях. Поэтому для разрешения вопроса о токсичности хлорогеновой кислоты по отношению к фитофторе наиболее целесообразным представлялось испытать действие чистого препарата этой кислоты непосредственно на гриб, внося ее в качестве дополнительного компонента в твердую питательную среду, обычно используемую для выращивания фитофторы в лабораторных условиях. В этом опыте следовало не только учитывать изменения в интенсивности роста мицелия, но и проследить ход превращений хлорогеновой кислоты как в среде, так и в мицелии.

Посев культуры фитофторы производился одновременно в три серии пробирок, одна из которых содержала обычную среду (твердая овсяно-агаровая среда), две другие — ту же среду с добавленной к ней хлорогеновой кислотой. Нами испытывались две концентрации хлорогеновой кислоты:

1 и 2 мг/мл. Во избежание разрушения, хлорогеновая кислота вносилась в среду после автоклавирования, в стерильных условиях, непосредственно в каждую пробирку. В пробирки контрольной серии таким же путем вносилось равное количество дистиллированной воды. Часть пробирок, содержащих хлорогеновую кислоту, не засевалось фитофторой. Сразу после снятия мицелия с опытных пробирок определялось содержание хлорогеновой кислоты как в среде из-под мицелия, так и в среде, не засевавшейся фитофторой, а также в мицелии, снятом с контрольных и опытных пробирок.

Таблица 1

Влияние хлорогеновой кислоты на рост мицелия фитофторы
(средние данные)

Содержание кислоты, мг/мл		Количество мицелия с 1 пробирки, мг		Прирост в весе мицелия, выращ. на средах с кисл.	
начальн.	конечн.	выращ. на обычн. среде	выращ. на среде с кисл.	мг	%
1	0,43	40	60	20	50
2	1,36	66	90	24	36

Как показывают приведенные в табл. 1 результаты, вес мицелия, выращенного на среде, содержащей хлорогеновую кислоту в концентрации 1 мг/мл, был в полтора раза больше веса мицелия, не получавшего хлорогеновую кислоту. Интенсивность роста мицелия на среде с концентрацией хлорогеновой кислоты 2 мг/мл была несколько ниже, но и в этом случае вес мицелия с опытных пробирок на 36% превышал вес мицелия с контроля.

Другими словами, в испытывавшихся концентрациях хлорогеновая кислота не только не угнетала, но даже стимулировала рост фитофторы.

Оставалось неясным, является ли эта стимуляция результатом непосредственного действия хлорогеновой кислоты или росту мицелия способствовала более благоприятная реакция среды, создавшаяся в результате добавления кислоты.

Дополнительный опыт показал, что мицелий фитофторы растет на подкисленной среде несколько лучше, чем на обычной. Однако и в этом случае вес мицелия, выращенного с добавлением хлорогеновой кислоты более чем на 45%, превышая вес мицелия со среды, подкисленной до pH 4,6 (pH среды с хлорогеновой кислотой) 15%-й HCl.

Таблица 2

Расходование хлорогеновой кислоты в различных вариантах среды за период роста гриба Phytophthora infestans
(средние данные; расчет на одну пробирку)

Внесено в среду, мг/мл	Найдено при снятии опыта, мг		Израсход. за период роста мицелия, мг	Аккумулировано мицелием, γ
	в среде, не засевавш. фитофторой	в среде из-под мицелия		
1 (15 мг на 15 мл)	11,25	6,45	4,8	93,18
2 (20 мг на 10 мл)	15,60	13,60	2,0	29,31

Определение содержания хлорогеновой кислоты в спиртовых экстрактах (80% этанол) из мицелия и различных вариантов среды проводилось на спектрофотометре СФ-4 при длине волны 324 мμ.

Полученные данные (табл. 2) показали, что за время опыта содержание хлорогеновой кислоты в одной пробирке в опыте с концентрацией 1 мг/мл снизилось в контроле до 11,25 мг, а в опыте до 6,45 мг. Следовательно,

в процессе роста гриба было израсходовано 4,71 мг кислоты. Вместе с тем содержание хлорогеновой кислоты, обнаруженное в мицелии, далеко не соответствовало убыли ее в среде. В среднем содержание хлорогеновой кислоты в мицелии, снятом с одной пробирки, не превышало 0,1 мг.

Аналогичные соотношения были получены и для концентрации 2 мг/мл, однако в этом случае количество израсходованной кислоты было более чем вдвое меньше (1,97 мг).

Можно было предположить, что некоторое количество хлорогеновой кислоты еще до развития мицелия подверглось спонтанному окислению в самой среде. На возможность такого превращения указывало заметное потемнение среды и снижение содержания хлорогеновой кислоты в пробирках, не засеянных мицелием. В этом случае следовало ожидать накопления в среде продуктов окисления.

Вместе с тем не исключена была возможность окисления хлорогеновой кислоты и в тканях гриба, что, в конечном итоге, должно было сопровождаться появлением в мицелии соединений, отсутствующих в мицелии, выращенном на обычной среде.

Обнаружить предполагаемые продукты окисления удобнее всего было с помощью хроматографического разделения на бумаге, которому и были подвергнуты спиртовые экстракты (80% этанол) из всех вариантов среды и мицелия. Условия хроматографирования: хроматограмма нисходящая; бумага — ленинградская медленная; растворитель — смесь *н*-бутанол — CH_3COOH — H_2O (4 : 1 : 5; органическая фаза); свидетели — хлорогеновая и кофейная кислоты. Хроматограммы экстрактов, полученных из среды, просматривались в ультрафиолетовых лучаях, а затем проявлялись щелочным раствором азотнокислого серебра и анилингидрофталатом (АГФ); хроматограммы экстрактов из мицелия, кроме того, проявлялись сернокислым железом, диазотированным *р*-нитроанилином и реактивом Фолин — Дениса.

Просмотр хроматограмм показал наличие хлорогеновой и кофейной кислот (R_f~0,70—0,72 и 0,83—0,85) — как в экстрактах из мицелия, выращенном на среде с хлорогеновой кислотой, так и в экстрактах из всех вариантов среды, в которую была внесена кислота; в экстрактах из среды непосредственно над пятном хлорогеновой кислоты располагалось еще одно пятно, дающее сине-зеленую флуоресценцию. Судя по цвету флуоресценции и значению R_f (0,61—0,63), это была неохлорогеновая кислота (R_f неохлорогеновой кислоты в БУВ, по [7], составляет $0{,}65 \pm 0{,}2$). Все отмеченные пятна давали окрашивание со щелочным раствором азотнокислого серебра на холоду.

В экстрактах из среды, не содержащей хлорогеновой кислоты (без посева мицелия и из-под мицелия), не было обнаружено пятен, флуоресцирующих в у.-ф. лучах.

После нагревания хроматограмм, опрыснутых щелочным раствором азотнокислого серебра, в экстрактах из всех вариантов среды в верхней части хроматограмм проявился ряд пятен. Судя по результатам, полученным при опрыскивании аналогичных хроматограмм анилингидрофталатом, пятна эти дали альдогексозы.

На хроматограммах экстрактов, полученных из мицелия, выращенного на хлорогеновой кислоте, кроме хлорогеновой и кофейной кислот, был обнаружен ряд пятен, располагавшихся выше пятна хлорогеновой кислоты и доходящих до линии старта. Как по величинам R_f, так и по цветным реакциям с рядом проявителей, эти пятна оказались тождественными аналогичным пятнам, полученным при хроматографировании экстрактов из мицелия, выращенного без хлорогеновой кислоты. Это дало основание считать, что обнаруженные соединения не связаны с превращениями хлорогеновой кислоты.

Таким образом, результаты хроматографического разделения с полной очевидностью показали, что хлорогеновая кислота — как находящаяся в

среде, так и поступившая в мицелий — подвергается превращениям, в конечном итоге приводящим к отщеплению кофейной кислоты.

Одновременное образование неохлорогеновой кислоты, отмеченное в экстрактах из среды, вероятно имеет место и в мицелии, выращенном на хлорогеновой кислоте; оно не могло быть уловлено только из-за низкой концентрации как исходного, так и конечного продукта.

Полученные нами данные позволяют утверждать, что хлорогеновая кислота в концентрациях до 2 мг/мл не только не оказывает токсического действия на Phytophthora infestans, но даже усиливает рост этого гриба. Можно предполагать, что защитное действие хлорогеновой кислоты не столько определяется ее непосредственной токсичностью по отношению к фитофторе и ряду других фитопатогенных агентов, сколько связано с теми превращениями, которые она претерпевает под действием полифенолоксидазы растения-хозяина. В результате этих превращений может возникать ряд веществ, обладающих способностью тормозить или даже полностью подавлять развитие паразита. Не исключена возможность, что такими веществами являются и кофейная, и хинная кислоты (первые продукты расщепления хлорогеновой кислоты) или же производные этих кислот. Однако это положение требует экспериментального подтверждения, которое и является ближайшей задачей наших исследований.

Пользуемся случаем выразить благодарность проф. Б. А. Рубину за ценные советы по настоящей работе.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
28 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Johnson, L. Schaal, Science, **115**, № 2997, 627 (1952). [2] N. Ogasawara, K. Tamari, J. Agric. Chem. Soc. Japan, **31**, № 8, 535 (1957). [3] J. Kuć, R. E. Henze et al., J. Am. Chem. Soc., **78**, 13, 3123 (1936). [4] Valle Eero, Acta chem. Scand., **11**, № 2, 395 (1957). [5] Б. А. Рубин, В. А. Аксенова, Биохимия, **22**, в. 1—2 (1957). [6] В. Е. Соколова, О. Н. Савельева, Б. А. Рубин, ДАН, **123**, № 3 (1958). [7] J. Wolf, Naturwiss., **45**, 130 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

БИОХИМИЯ

Ю. Б. ФИЛИППОВИЧ

ОЦЕНКА ПИТАТЕЛЬНОГО ДОСТОИНСТВА КОРМОВЫХ РАСТЕНИЙ ДУБОВОГО ШЕЛКОПРЯДА ПРИ ПОМОЩИ АМИНОГРАММ

(Представлено академиком А. И. Опариным 21 XI 1959)

В последнее время были предприняты многочисленные попытки осуществить замену дуба на выкормках дубового шелкопряда другими кормовыми растениями ([1,4,5]). Из большого числа обследованных видов практическое применение нашли ива, граб, береза, орешник и бук. Результаты опытов различных авторов с упомянутыми видами в подавляющем большинстве случаев совпадают. Однако данные об использовании многих других растений весьма противоречивы.

Полагая, что решающим показателем питательного достоинства корма шелковичного червя является аминокислотный состав, мы предприняли попытку получить информацию о пригодности или непригодности для выкормки гусениц ряда растительных видов путем сопоставления количественного содержания в них аминокислот.

Анализу были подвергнуты листья дуба (Quercus robur), ивы (Salix cinerea), граба (Carpinus betulus), орешника (Corylus avellana), березы (Betula verrucosa) и акации (Probinia pseudoacacia). Сбор материала был осуществлен в конце мая на экспериментальной базе Института зоологии АН УССР (с. Теремки, Киевской обл.)*. Размолотые сухие образцы гидролизовали соляной кислотой, и в гидролизатах определяли сумму свободных и связанных аминокислот методом хроматографии на бумаге ([6]). Типичные хроматограммы представлены на рис. 1, а полученные результаты приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Содержание суммы свободных и связанных аминокислот в листьях (в процентах на абсолютно сухое вещество)

Аминокислота	Дуб	Ива	Граб	Орешник	Береза	Акация
Глицин	0,78	0,72	0,76	0,84	0,64	0,97
Аланин	0,64	0,69	0,70	0,68	0,62	0,99
Валин	0,67	0,68	0,79	0,77	0,65	0,90
Лейцин и изолейцин	1,22	1,45	1,58	1,39	1,30	1,83
Аспарагиновая кислота	0,01	0,97	1,04	1,09	0,96	1,46
Глютаминовая кислота	1,23	1,25	1,31	1,30	1,11	1,65
Серин	0,58	0,62	0,65	0,61	0,54	0,86
Треонин	0,66	0,72	0,77	0,72	0,62	0,91
Цистин и цистеин	0,18	0,19	0,27	0,22	0,21	0,33
Аргинин	0,73	0,75	0,79	0,83	0,73	1,29
Лизин	0,81	0,83	0,89	0,88	0,85	1,23
Гистидин	0,62	0,60	0,83	0,68	0,60	0,96
Пролин	0,83	0,78	0,99	0,71	0,79	1,26
Фенилаланин	1,62	1,88	1,84	1,86	1,81	2,48
Тирозин	0,44	0,50	0,61	0,48	0,45	0,64

Как следует из рассмотрения табл. 1, процентное содержание аминокислот в абсолютно сухом веществе листьев дуба, ивы, граба, орешника,

* Автор пользуется случаем выразить свою признательность проф. Н. Н. Синицкому за представление материала и интерес к данной работе.

березы и акации невелико *. Такая картина типична для листьев многих других растений ([10,13–15,17]), в том числе и древесных ([8]). Не вызывает также сомнений близость цифр, характеризующих содержание аминокислот в сыром протеине исследованных видов, к таковым для других растительных объектов ([9,11,12,16,18]). Исключением являются лишь данные о содержании лейцина, изолейцина и фенилаланина, трудности раздельного учета которых общеизвестны.

Для суждения о сравнительном питательном достоинстве для шелкопряда листьев дуба, ивы, граба, орешника, березы и акации по их аминокислотному составу целесообразно использовать оригинальный метод, предложенный в свое время Шарпенак ([7]). Соответствующие аминограммы, выполненные на основании сопоставления содержания аминокислот в абсолютно сухом веществе изученных объектов, представлены на рис. 2.

Анализ аминограмм убеждает в том, что ближе всего по аминокислотному составу

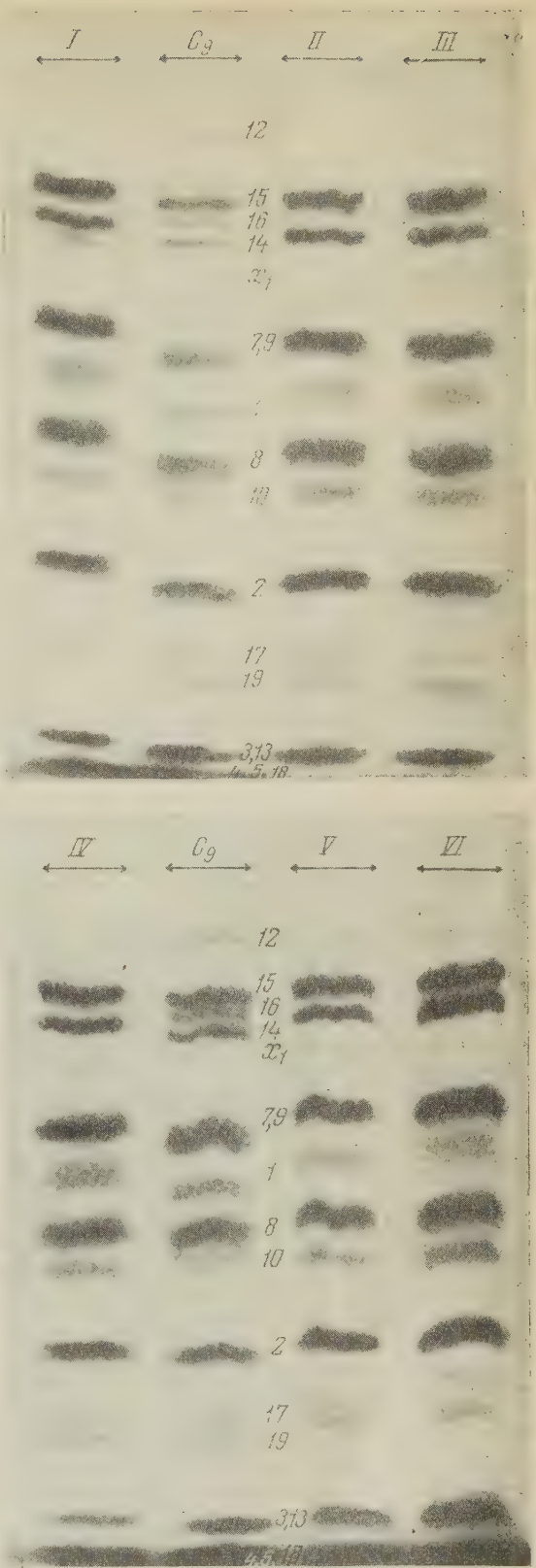


Рис. 1. Одномерные нисходящие хроматограммы гидролизатов листьев. Проявитель: метилэтилкетон — пропионовая кислота — вода (75:25:10), 2 пропускания; затем бутанол — муравьиная кислота (85%) — вода (75 : 15 : 15), 2 пропускания, C_9 — стандартная смесь аминокислот, *I* — дуб, *II* — ива, *III* — граб, *IV* — орешник, *V* — береза, *VI* — акация. Сверху вниз: *12* — цистин, *15* — лизин, *16* — гистидин, *14* — аргинин, *7,9* — аспарагиновая кислота и серин, *1* — глицин, *8* — глютаминовая кислота, *10* — треонин, *2* — аланин, *17* — пролин, *19* — тирозин, *3*, *13* — валин и метионин, *4*, *5*, *18* — лейцин, изолейцин и фенилаланин

* Данных о содержании аминокислот в листьях перечисленных видов в литературе нет.

Таблица 2

Содержание аминокислот в сыром протеине листьев (в процентах)

Аминокислота	Дуб	Ива	Граб	Орешник	Береза	Акация
Глицин	4,56	4,19	4,41	5,04	4,21	3,15
Аланин	3,75	4,00	4,07	4,10	4,07	3,24
Валин	3,96	3,97	4,61	4,58	4,29	2,93
Лейцин и изолейцин	7,13	8,40	9,15	8,35	8,56	5,99
Аспарагиновая кислота	5,95	5,64	6,03	6,56	6,34	4,76
Глютаминовая кислота	7,19	7,22	7,61	7,79	7,28	5,38
Серин	3,42	3,61	3,79	3,66	3,55	2,82
Треонин	3,88	4,19	4,47	4,33	4,09	2,96
Цистин и цистеин	1.08	1,12	1,56	1,31	1,35	1,06
Аргинин	4,28	4,34	4,61	4,98	4,82	4,22
Лизин	4,76	4,83	5,13	5,29	5,61	4,00
Гистидин	3,62	3,51	4,82	4,06	3,97	3,13
Пролин	4,87	4,51	5,77	4,28	5,20	4,11
Фенилаланин	9,50	10,87	10,65	11,11	11,92	8,09
Тирозин	2,60	2,89	3,52	2,88	2,98	2,10

к листьям дуба стоят листья ивы и березы. Лишь содержание единичных аминокислот в листьях данных двух растений достоверно (более чем на 10%) отличается от такового в листьях дуба. У орешника список таких аминокислот уже значительно шире. Еще более значительная часть аминокислот сильно (на 15—20% и более) отклоняется от нормальных значений в листьях граба. Если же сравнить аминокислотный состав листьев дуба с аминокислотным составом листьев акации — растения, на котором выкормка гусениц дубового шелкопряда неосуществима, то различия достигают для подавляющего большинства исследованных аминокислот 50—70%.

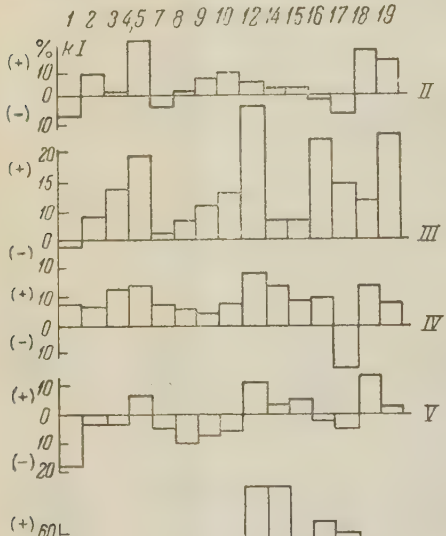


Рис. 2. Аминограммы листьев. Обозначения те же, что на рис. 1

Вероятно, организм дубового шелкопряда приспособлен к переработке азотистого материала определенного состава, характерного для листьев дуба. Надо полагать, что это обстоятельство является результатом многовекового поедания в естественной среде именно данного, наиболее предпочитаемого вида корма. В этой связи вполне логичен вывод о том, что лучшими заменителями листьев дуба следует признать листья ивы и березы, аминокислотный состав которых почти совпадает с таковым листьев дуба. Напротив, листья орешника и граба как заменители листьев дуба хуже листьев ивы и березы. Листья акации, крайне резко отличающиеся по составу аминокислот от листьев дуба, вообще не могут быть использованы в качестве корма для шелкопряда.

Весьма важно отметить, что такая сравнительная оценка заменителей листьев дуба, данная на основании анализа аминокислот, вполне согласуется с той, что вытекает из биологических наблюдений при проведении выкормок ([4],[5]).

Все изложенное выше приводит к заключению, что предложенный в последние годы метод определения качества кормов по аминокислотному

составу их ([2,3,8]) весьма перспективен. Количественное содержание аминокислот, как показывают наши данные, вполне может быть использовано как главный критерий при оценке питательного достоинства кормовых растений дубового шелкопряда. При условии достаточного развития аналитических лабораторий на шелководческих станциях этот способ выявления качества корма имеет все основания стать ведущим как в селекционной работе с кормовым материалом, так и в практическом шелководстве.

Выводы. 1. Аминокислотный состав листьев дуба, ивы, граба, орешника, березы и акации в общих чертах сходен с аминокислотным составом листьев других растений.

2. Содержание суммы свободных и связанных аминокислот в листьях вышеперечисленных видов в известной мере различно.

3. Биологическая (путем выкормки) и химическая (путем анализа аминограмм) оценки питательного достоинства для дубового шелкопряда листьев ивы, граба, орешника, березы и акации совпадают.

4. По аминокислотному составу для шелковичного червя наиболее подходящими заменителями дуба являются ива и береза, за ними следуют орешник и граб.

5. Сопоставление при помощи аминограммы количественного содержания аминокислот в листьях представляет весьма надежный критерий качества корма в шелководстве.

Автор приносит глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР Н. М. Сисакяну за весьма ценные советы и указания при выполнении данной работы.

Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступило
5 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. С. Данилевский, Тр. Ленингр. общ. ест., 68, № 4, 88 (1941). [2] Д. Д. Позамантир, Биохимическое обоснование характеристики кормов по содержанию и соотношению аминокислот, Канд. диссертация, М., 1952. [3] О. В. Сдобникова, Хроматографическое определение аминокислот в кормах и продуктах животноводства, Канд. диссертация, М., 1954. [4] Г. Я. Седашева, Дуб и другие древесные и кустарниковые растения — кормовая база шелководства в СССР, Докт. диссертация, Ташкент, 1956. [5] Н. Н. Синицкий, Биологические основы и опыт культуры китайского дубового шелкопряда Antheraea pernyi G.— М., в зоне Полесья УССР, Докт. диссертация, 1, 2, Киев, 1956. [6] Ю. Б. Филиппович, Уч. зап. Моск. гос. пед. инст. им. В. И. Ленина, 140, № 9, 147 (1958). [7] А. Э. Шарпенак, Метод изучения качества белков в питании человека, Докт. диссертация, М., 1936. [8] Е. П. Якушкина, Научн. докл. высш. школы, биология, № 3, 102 (1958). [9] R. J. Block (with cooperation of K. W. Weiss), Amino acid Handbook Methods and Results of Protein Analysis, 1956. [10] J. Dustin, E. Schram et al., Bull. Soc. chim. biol., 35, № 10, 1137 (1953). [11] D. Harvey, Tables of the Amino Acids in Foods and Feeding Stuffs, 1956. [12] M. C. Kik, R. D. Staten, Agr. J. Am. Soc. of Agron., 49, № 5, 248 (1957). [13] T. A. McCoy, T. H. Sublett, V. W. Dobs, Plant physiol., 28, № 1, 77 (1953). [14] G. Rabideau, M. Edwards, Plant physiol., 26, № 4, 798 (1951). [15] F. S. Steward, R. H. Wetmore, et al., Am. J. Bot., 41, № 2, 123 (1954). [16] A. de Vuist, E. Bilinski, W. Vervack, Rev. Agric., 7, № 4, 457 (1954). [17] A. de Vuist, W. Vervack, E. Bilinski, Rev. Agric., 7, № 9, 1002 (1954). [18] A. de Vuist, W. Vervack, E. Bilinski, Rev. Agric., 8, № 10, 1259 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

БИОХИМИЯ

В. А. ЯКОВЕНКО и Л. Р. ТОРЖИНСКАЯ

БИОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИБРИДНОЙ КУКУРУЗЫ РАЗЛИЧНЫХ ФАЗ СПЕЛОСТИ И ИХ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ И СУШКИ

(Представлено академиком А. И. Опариным 23 VII 1959)

Опыты, поставленные Небрасской и Иллинойской опытными станциями ([4], [5]) и Харьковским и Одесским сельскохозяйственными институтами ([6], [7]), показали, что использование для посева зерна кукурузы, убранной в молочной и молочно-восковой фазах спелости и предварительно высушенной на воздухе, практически не приводило к снижению урожайности. Имеются данные, что даже 15-дневные (после опыления) зерновки независимо от способа хранения (в обмолоченном виде, на початках или на початке со стеблем) хорошо прорастают в полевых условиях ([8]).

Изучение послеуборочного дозревания кукурузы различных фаз спелости ([9]) показало, что в стадии поздней молочной спелости почти полностью заканчивается накопление азотистых веществ в зерне и углеводов и жира в початках.

Несколько иные биохимические изменения наблюдались в случае самосогревания свежеубранной кукурузы в обертках, хранившейся в условиях приемного бункера кукурузного завода ([10]).

Настоящее исследование проведено в условиях лаборатории и кукурузного завода. Исследования проводились в тесном контакте с Всесоюзным институтом кукурузы, Всесоюзным институтом селекции и генетики им.Т. Д. Лысенко, Министерством хлебопродуктов УССР, Одесским областным управлением хлебопродуктов. Объектом исследования служила, как правило, гибридная кукуруза ВИР-42 первого поколения с естественной влажностью.

Как видно из данных табл. 1, тепловая сушка даже несозревшей кукурузы, независимо от фазы ее спелости, повышает физиологические

Таблица 1

Влияние режимов тепловой сушки на энергию прорастания и всхожесть кукурузы различных фаз спелости

Фаза спелости	Т-ра теплоносителя, °С	Продолж. сушки, час.	Влажность зерна, %		Энергия прорастания, %		Всхожесть, %	
			до сушки	после сушки	до сушки	после сушки	до сушки	после сушки
Поздняя молочная	40	61	57,7	9,9	18	97	21	100
	45	53	54,8	10,6	19	98	25	100
	50	44	56,8	12,6	15	97	19	98
Восковая	45	46	37,6	14,0	24	89	33	100
	50	22	33,0	11,0	25	87	41	100
	55	24	31,9	12,3	46	94	70	100
Полная	45	20	23,1	12,7	56	86	98	100
	50	21	23,7	11,7	81	97	96	100
	55	12	24,7	11,4	84	94	100	100
	60	6,5	23,5	14,6	68	66	96	75
	65	8	24,5	12,0	79	29	99	39

свойства зерна, что выражается в увеличении энергии прорастания и всхожести ([11]). При тепловой сушке початков имело место незначительное уменьшение водорастворимых белковых веществ, сахаров, крахмала. Содержание спирторастворимых белков и жира почти во всех случаях повышалось примерно в таких же размерах, как и при послеуборочном дозревании ([12]).

Таблица 2

Влияние сушки кукурузы различных фаз спелости на активность ферментов зерна (на сухое вещество)

Фаза спелости	Т-ра теплоносителя, °С	Каталаза, мл O_2 за 12 мин. на 1 г зерна		Диастатическая активн., мл мальтозы на 10 г зерна		Липаза, мл 0,1*N* КОН на 1 г зерна		Протеаза, % к общему *N*	
		до сушки	после сушки	до сушки	после сушки	до сушки	после сушки	до сушки	после сушки
Поздняя молочная	40	74,6	38,0	708	353	2,26	1,84	6,10	3,40
	45	80,0	35,0	850	323	2,52	2,00	6,17	3,20
	50	77,3	37,8	656	312	2,42	2,09	4,70	3,25
Восковая	45	32,0	28,6	529	317	1,78	1,37	—	—
	50	31,4	27,3	444	364	1,70	1,44	3,90	3,40
	55	31,4	26,2	337	301	1,76	1,22	3,87	3,20
Полная	45	31,0	27,5	355	335	1,78	0,99	3,15	3,10
	50	32,9	28,6	350	306	1,38	0,95	3,11	3,00
	55	31,8	26,4	326	315	1,44	1,04	—	—
	60	32,6	27,3	364	318	1,42	0,99	—	—
	65	32,5	20,9	341	195	1,22	0,89	3,10	2,01

Исследование ферментативной активности (табл. 2) показало, что фермент каталаза оказался наиболее чувствительным при сушке кукурузы поздней молочной спелости. Сушка кукурузы полной спелости почти не оказала влияния на активность каталазы и лишь при температуре теплоносителя 65° наблюдалось слабое инактивирование фермента. Взаимосвязи между изменением каталазной активности и энергией прорастания и всхожестью не установлено. Активность амилазы снизилась при сушке кукурузы поздней молочной спелости почти в два раза, восковой спелости — на 15—20% и полной спелости — на 7—10%. Следовательно, термостабильность амилаз определяется, кроме влажности зерна, степенью спелости кукурузы и относится главным образом к зерну полной спелости. Следует отметить, что в зерне восковой спелости в основном отмечено присутствие только β-амилазы, α-амилазы же до сушки обнаружены лишь следы, а после сушки она отсутствовала.

Исследование активности липазы показало, что при сушке так же, как и при естественном подсыхании зерна синтез пресбладает над гидролизом жира. Протеазная активность незначительно снижается при сушке кукурузы поздней молочной и восковой спелости и остается неизменной у кукурузы полной спелости.

Таким образом, при сушке кукурузы различной степени спелости происходило снижение активности ферментов в пределах, наблюдаемых при послеуборочном дозревании ([9]). Причем эти изменения происходили в больших размерах при сушке кукурузы поздней молочной и восковой спелости и незначительно при сушке кукурузы полной спелости.

Для проверки данных, полученных в лаборатории, нами были поставлены опыты в производственных условиях (см. табл. 3). Эти опыты подтвердили ранее полученные данные: содержание крахмала показало тенденцию к снижению, содержание сахаров уменьшилось, количество жира увеличилось. Сушка способствовала снижению активности ферментов зерна: каталазы, диастатической активности, глицерофосфотазы, липазы и дегидразы.

Результаты исследования физиологических свойств и ферментативной активности позволяют сделать вывод, что существующие методы определения активности ферментов не пригодны для оценки семенных качеств зерна при сушке кукурузы.

Таблица 3

Влияние сушки кукурузы в производственных условиях на изменение биохимических свойств зерна. Буялык, 1958 г. (на сухое вещество)

Показатели	Опыт 1		Опыт 2	
	до сушки	после сушки	до сушки	после сушки
Влажность зерна, %	29,6	11,5	26,5	11,7
Всхожесть, %	99	100	100	100
Общий азот, %	1,52	1,58	1,61	1,64
Сахара, %				
восстанавливающие	0,20	0,10	0,30	0,15
общие	2,48	2,18	2,60	2,30
Жир, %	4,12	4,35	4,20	4,40
Каталаза растворимая, мл 0,1*N* $KMnO_4$	40,54	32,10	37,73	25,07
Диастатическая активность, мг мальтозы на 10 г зерна	285,0	185,5	255,0	165,0
Липаза, мл 0,1*N* KOH на 1 г зерна	1,10	0,75	1,03	0,89
Дегидраза янтарной кислоты, µл на 1 г зерна	255,6	101,1	293,2	142,3

Примечание. Сушку проводили в сушильной камере кукурузного завода на партиях весом 50—55 т при переменной температуре теплоносителя 40—48°.

Для того, чтобы установить оптимальную температуру сушки зерна, мы предприняли исследование интенсивности дыхания кукурузы при различной ее влажности. По интенсивности дыхания можно судить также об изменениях активности окислительно-восстановительных ферментов и о величине потери сухого вещества при сушке. Выяснилось (рис. 1), что оптимум интенсивности дыхания для свежеубранных початков кукурузы лежит около 50° независимо от степени влажности зерна. В опытах с зерном с влажностью 30% было установлено, что температурный оптимум сдвинут в сторону более высоких температур и находится при $t = 55°$.

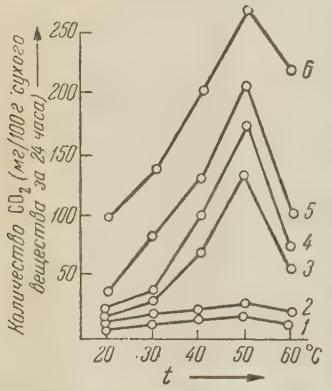


Рис. 1. Зависимость энергии дыхания початков кукурузы от температуры. Влажность початков (в процентах): *1* — 12,4, *2* — 15,3, *3* — 18,0, *4* — 21,3, *5* — 27,3, *6* — 35,9

Для подтверждения того, что температура теплоносителя может быть повышена по сравнению с обычно применяемыми мы провели опытную сушку образца зерна весом 40 кг с начальной влажностью 30,4%. Данные, приведенные в табл. 4, показывают, что с понижением влажности наряду с повышением энергии прорастания и всхожести наблюдается уменьшение интенсивности дыхания. Из табл. 4 видно также, что в процессе сушки происходит значительное расходование сухих веществ початка на жизнедеятельность зерна. Потеря сухих веществ при сушке в пересчете на глюкозу составляет 0,15% в сутки. Если учесть, что сушка продолжается обычно от 3 до 7 суток, величина потери сухих веществ окажется довольно значительной. Длительное воздействие на кукурузу теплоносителя с температурой 50° не приводило к снижению всхожести (табл. 4). Это объясняется тем, что скорость прогрева початков незначительна и при прогреве происходит удаление из початка большого количества свободной воды. Сохранению всхожести зерна кукурузы способствует также строение початка, создающее условия сушки, отличные от сушки таких зерновых культур, как

Таблица 4

Изменение физиологических свойств кукурузы при ее тепловой сушке. (Температура теплоносителя 50°, скорость теплоносителя 0,25 м/сек)

Время сушки, час	Влажность початков, %	Энергия прорастания зерна, %	Всхожесть зерна, %	Интенсивность дыхания початков, мг CO_2 на 100 г сухого вещества за 24 час.
0	38,1	21	35	255,5
6	27,4	84	93	187,4
12	24,8	100	100	181,8
24	17,8	100	100	87,9
28	14,8	100	100	39,6

Таблица 5

Влияние тепловой сушки зерна кукурузы различных фаз спелости на ее полевую всхожесть и урожайность (1957—1958 гг.)

Фаза спелости при уборке	Т-ра теплоносителя, °С	Полевая всхожесть, %		Средний урожай зерна при влажности его 14%, ц/га		
		Синельниково *	Одесса **	Синельниково *	Одесса **	Одесса ***
Контроль (полная спелость)	Сушка на воздухе	92,9	93,4	35,9	34,3	37,1
Поздняя молочная	40	79,3	86,7	34,6	35,2	36,0
	45	73,3	88,9	34,3	35,9	34,5
Восковая	45	80,4	95,0	32,9	38,1	37,4
	50	83,7	94,8	33,9	36,5	35,6
	55	76,2	89,0	32,8	35,2	37,0
Полная	45	86,0	95,6	32,3	34,6	36,4
	50	89,5	94,5	34,3	33,0	37,6
	55	77,6	89,4	33,4	33,5	36,3

* Научно-исследовательский институт кукурузы. ** Научно-исследовательский институт селекции и генетики. *** Одесская опытная станция.

пшеница, рожь и др. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при выборе температурных режимов сушки кукурузы следует стремиться к минимальновозможной экспозиции, что может быть достигнуто путем увеличения скорости и температуры теплоносителя.

Данные табл. 5 показывают, что тепловая сушка обеспечивает получение высокой полевой всхожести. Наблюдения за хозяйственными и биологическими свойствами растений, таких как высота растений, высота прикрепления нижнего зрелого початка, кустистость, среднее количество початков на одно растение, средний диаметр их, средний вес и процент выхода зерна — в наших опытах существенных различий между просушенной кукурузой и контролем не показали. Такие же результаты получены в отношении урожайности, абсолютного веса и химического состава зерна. При статистической обработке полученных результатов погрешность полевых исследований не превышала 2,5%, а максимальное отклонение между отдельными повторностями опыта составляло 1,82 ц/га.

Как видно из табл. 5, полевая всхожесть, а также продуктивность семян не зависят от фазы уборки гибридной кукурузы. Высокая влажность семян различных фаз спелости не оказывает отрицательного влияния на качество кукурузы при сушке. Полученные результаты указывают на целесообразность дальнейшего изучения вопроса для выявления возможности использования для посева семян недозревших початков кукурузы.

Применение сушки недозревшей кукурузы позволит производить более раннюю уборку до наступления заморозков, губительно влияющих на семенные качества зерна в районах, в которых кукуруза не созревает до полной спелости.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. В. Л. Кретовичу за ценную помощь, оказанную при выполнении работы.

Поступило
23 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Н. Бендерский, Г. И. Креймерман и др., Прием, обмолот, сушка и вентилирование кукурузы, М., 1955. [2] А. Н. Репин, Сушка и хранение семян, М., 1957. [3] М. Г. Голик, Физиолого-биохимические основы хранения кукурузы, Изд. АН СССР, 1955. [4] T. A. Kiesselback, Nebr. Agr. Exp. Res. Bul., 20, 1922. [5] Sllinois, Univ. Illinois Agricult. Experim. Stat. [6] В. П. Кузьмичев, Н. Н. Кулешов, Зап. Харьк. сельскохозяйственного инст., 2, Харьков, 1955, стр. 77. [7] Г. П. Пікус, Бюлл. с.-г. інформ., № 1, 19, Одеса, 1959. [8] Л. К. Дзюбенко, Бот. журн., 6, № 3, 41 (1949). [9] В. А. Яковенко, Л. Р. Торжинская, Изв. Высш. уч. зав., пищев. технол., в. 4, 14, Краснодар, (1958). [10] В. А. Яковенко, Л. Г. Атанас, Л. Р. Торжинская, Изв. Высш. уч. зав., Пищев. технол., в. 5, 3, Краснодар, (1958). [11] Т. Д. Лысенко, Агробиология, М., 1952. [12] В. А. Яковенко, Л. Р. Торжинская, Изв. Высш. уч. зав., Пищев. технол., в. 1, [13] Bull., 40th Ann. Report, 1926—1927. Краснодар, 1959.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Ф. Д. СКАЗКИН и Н. М. ФОМИНА

К ВОПРОСУ О МАРГАНЦЕВОМ ПИТАНИИ РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 17 XII 1959)

Изучению роли марганца в жизнедеятельности растений посвящено большое число работ советских и зарубежных ученых ([2,3,8,12-15,17] и др.). Установлено, что с помощью марганца удается повышать урожай многих сельскохозяйственных растений (в настоящее время марганцевые удобрения применяются в различных районах нашей страны).

Однако иногда наблюдается значительное снижение урожая при внесении марганца ([3,11,12]). В работах Власюка ([3]) отмечается отрицательное действие марганца как на урожай, так и на сахаристость сахарной свеклы. Снижение урожая под действием марганца связывалось лишь с количеством доступного растениям марганца в почве. Упускалась из виду способность растений избирательно относиться к минеральному питанию в разные периоды его онтогенеза.

Действие марганца на растения зависит не только от наличия подвижных форм марганца в почве и от онтогенеза растений, но и от метеорологических условий вегетационного периода и от влажности почвы. Последний вопрос мало изучен. Наряду с положительным действием марганца на засухоустойчивость растений ([4,7,12,13]) отмечалось и отрицательное его действие ([2,9] и др.).

Мы изучали действие марганца на ячмень сорта Винер при различной влажности почвы и в разные периоды его онтогенеза.

Исследования проводились нами в течение шести лет (1954—1959 гг.) вегетационным и полевым методами. О стадийном состоянии растений условно судили по степени дифференциации конусов нарастания. За начало II стадии принимали момент появления на конусе зачатков колосков; начало III — появление тычиночных бугорков в цветках средней части колоса; начало IV — появление тетрад в пыльниках цветков главных побегов.

Марганец вносили в почву в виде раствора $MnSO_4$ за 2—3 дня до наступления соответствующей стадии из расчета 1,5 и 0,1 мг Mn на 1 кг почвы; при внекорневых подкормках использовали 0,001 *N* и 0,01% раствор $MnSO_4$. За оптимальную влажность почвы принимали 70% от ее полной влагоемкости, за недостаточное увлажнение — до 12%.

Нами исследовался подробно водный режим растений: общая оводненность, связанная и свободная вода, водоудерживающая способность тканей; осмотическое давление клеточного сока, транспирация; окислительно-восстановительный режим; углеводный и азотистый обмен растений; содержание неорганических форм фосфора; жизнеспособность пыльцы; динамика ростовых процессов; проводился подробный анализ структуры урожая растений.

В результате нам удалось выяснить, что включение марганца в общий обмен веществ в некоторые периоды развития растений благоприятно отражается на их жизнедеятельности, способствует повышению урожая зерна. В другие периоды марганец вызывает нарушение метаболизма растений, снижает их урожай.

В работах Финка ([16]) и Дроздова ([5]) отмечается факт усиления потребности растений в марганце в некоторые периоды их вегетации. Школьник ([14]) высказал предположение, что в развитии растений, вероятно, существует два периода наибольшей потребности их в микроэлементах: первый период — ранние фазы развития, второй — момент цветения — плодоношения.

Наши исследования показали, что в онтогенезе ячменя имеются два периода наибольшей отзывчивости его на марганцевые подкормки. Первый период — II (световая) стадия развития, второй — начало созревания зерна (табл. 1). Марганец, внесенный перед II стадией развития ячменя, способствовал улучшению водного режима растений, росту ассимилирующей листовой поверхности, влиял на окислительно-восстановительные процессы; углеводный, азотистый обмен, улучшая питание репродуктивных органов, повышал процент жизнеспособной пыльцы, что в конечном итоге привело к увеличению урожая зерна на 14—19% и к улучшению его качества.

Таблица 1

Влияние марганца на урожай зерна при оптимальной влажности почвы

Вариант	Общий вес зерна 10 растений	
	в г	в %
Без внесения марганца	27,4	100
Внесение марганца перед		
посевом	28,7	105,0
перед II стадией	32,5	118,9
перед III стадией	24,5	89,4
перед IV стадией	25,0	91,3
под созревание зерновок	35,2	128,3

Положительное действие марганца при внесении его под созревание объясняется, вероятно, влиянием на окислительно-восстановительные процессы в растении. Известно, что сразу же после опыления цветков у злаков скачкообразно возрастает окислительно-восстановительный потенциал, который на таком высоком уровне держится несколько дней ([6]). Марганец, внесенный в это время (в первые дни созревания зерновок), принимая участие в окислительно-восстановительных процессах, вероятно, способствует созданию наиболее благоприятных условий для налива зерна. Урожай зерна в данном случае под действием марганца увеличивается до 28% по сравнению с контролем.

Нами обнаружен период, когда дополнительное его внесение отрицательно сказывается на всей жизнедеятельности растений и снижает урожай зерна на 10—60%. Этот период продолжается с момента образования тычиночных бугорков (начало III стадии) и до полного формирования тетрад в пыльниках цветков не только главных, но и боковых побегов. Формирование тетрад в боковых побегах ячменя происходит позже, чем в главных. Если же добавить марганец, когда сформируются тетрады только в главных побегах, то растения угнетаются, снижают урожай зерна.

В сравнении с другими периодами онтогенеза в III стадию развития увеличивается количество свободной воды и снижается процент связанной. Большое количество свободной воды, вероятно, обеспечивает более нормальное течение процессов обмена веществ. Значительное увеличение связанной воды под влиянием марганца, внесенного перед III стадией, могло неблагоприятно отразиться на метаболизме растений. Одновременно наблюдается усиление окислительных функций клеток и снижение количества восстановленных соединений.

В III стадию развития у злаков усиливаются восстановительные функции клеток, снижается интенсивность окислительных процессов ([1,10]). Усиление окислительных процессов под влиянием марганца, внесенного перед III стадией, можно рассматривать как одну из главных причин отрицательного действия его. Можно предположить, что в данном случае мы имеем дело с усилением непродуктивного дыхания. Об этом же свидетельствует углеводный и белковый обмен опытных растений. Под действием марганца в эту стадию нарушается фосфорный обмен растений и в стеблях растений накапливается большое количество неорганических форм фосфора.

При недостаточном увлажнении почвы в разные периоды развития ячменя действие марганца более однообразно. Марганец не оказывает положительного влияния на устойчивость растений к почвенной засухе на стадии яровизации. При засухе — на II, III и IV стадиях развития под влиянием марганца засухоустойчивость растений повышается независимо от сроков и способов его внесения.

Таблица 2

Влияние марганца на урожай при недостатке воды в почве

Стадия с недостаточным увлажнением	Вариант	Общий вес зерна 10 растений	
		в г	% к контр.*
II	Без марганца	6,7	68,0
	Внесение марганца перед II стадией	8,1	79,5
III	Без марганца	6,0	59,0
	Внесение марганца перед II стадией	7,3	71,5
	Внесение марганца перед III стадией	7,9	76,8
IV	Без марганца	0	0
	Внесение марганца перед III стадией	0,47	4,6
	Внесение марганца перед IV стадией	1,45	14,1

* В контроле (70% влагоемкости почвы) вес зерна 10,22 г.

Причина положительного действия марганца на засухоустойчивость заключается, очевидно, в изменении водного режима растений; в изменении углеводного и азотистого обмена; в сохранении большей жизнеспособности пыльцы, что способствует увеличению урожая зерна под влиянием марганца при недостатке воды в почве на 10—30% (табл. 2).

Ленинградский государственный педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило
16 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Витковская, Зап. Лен. с.-х. инст., в. 11, 69 (1956). [2] П. А. Власюк, Л. Д. Ленденская, Почвоведение, № 6, 321 (1950). [3] П. А. Власюк, Сборн. Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине, Рига, 1956, стр. 111. [4] Ф. Н. Доминиковский, Зап. Белорусск. унив., сер. хим., в. 8 (1956). [5] С. Н. Дроздов, Канд. диссертация, Пушкин, 1957. [6] Ф. Л. Калинин, Бюлл. по физиол. раст., № 4, 20 (1958). [7] Ю. Е. Новицкая, Сборн. Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине, Рига, 1956, стр. 247. [8] Я. В. Пейве, Микроэлементы в сельском хозяйстве нечерноземной полосы, Изд. АН СССР, 1954. [9] А. Г. Силин, Сборн. Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине, Рига, 1956, стр. 327. [10] Н. М. Фомина, Уч. зап. Лен. гос. пед. инст. им. А. И. Герцена, **192**, 93 (1959). [11] В. В. Церлинг, Сборн. Применение микроудобрений, М., 1941, стр. 94. [12] М. Я. Школьник, Сов. бот., № 6—7, 218 (1939). [13] М. Я. Школьник, Значение микроэлементов в жизни растений и в земледелии, Изд. АН СССР, 1950. [14] М. Я. Школьник, Тез. докл. 3-го Всесоюзн. совещ. по микроэлементам, Баку, 1958. [15] G. Bertrand, C. R., **141**, 1255 (1905). [16] A. Finck, Plant and Soil, 7, 4 (1956). [17] P. Maze, C. R., **160**, № 5, 211 (1915).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 4

ФИЗИОЛОГИЯ

Л. К. ФРОЛОВА

ВЛИЯНИЕ КОБАЛЬТА НА МОРФОЛОГИЧЕСКУЮ КАРТИНУ КРОВИ КАРПА

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 12 XI 1959)

Изучение биологической роли микроэлементов показало, что они имеют важное значение в жизненных отправлениях животных. Из большого числа изучаемых микроэлементов особое внимание обращает на себя кобальт. Известно его положительное действие на высших позвоночных. Он ускоряет развитие и стимулирует рост животных, повышает общий обмен веществ ([1,4]). Влияние кобальта на кроветворение является наиболее важной и интересной стороной биологического действия этого микроэлемента.

Еще в 1932 г. Ортен и Андергилл ([6]) заметили, что при введении крысам кобальта повышается число эритроцитов (с 8,5 млн до 14,5 млн в 1 $см^3$), а также количество гемоглобина (с 13 до 18—19 г в 100 $см^3$ крови). При этом не менялся объем крови, т. е. наблюдалась истинная полицитемия.

Данные этих опытов были в дальнейшем подтверждены многими авторами, в частности Ковальским и Чебаевской ([5]) и Всяких ([3]). Так, Всяких показала, что при подкормке овец неорганическим кобальтом (14 мг на голову в неделю) в течение первого месяца у опытных животных резко возрастает количество эритроцитов (до 9 млн в 1 $см^3$ крови — против 6,4 млн у контрольных) и гемоглобина (до 52% — против 38% у контрольных). Число лейкоцитов крови у опытных животных снижается (до 7,8 тыс. по сравнению с 11,2 тыс. у контрольных).

Настоящая статья содержит результаты исследования влияния кобальта на морфологическую картину крови карпа *.

Опыты проводились на годовиках карпа, содержавшихся в больших проточных аквариумах. Температура воды была 17°, содержание кислорода 9 мг/л. Два раза в день карпов кормили подсолнечниковым жмыхом. Опытным рыбам (аквариумы №№ 2 и 3) к первой, меньшей, порции жмыха, добавлялся раствор хлористого кобальта (из расчета 0,8 мг на 1 кг рыбы в сутки), контрольные рыбы (аквариум № 1) получали жмых без примесей. Анализ крови опытных и контрольных рыб проводился два раза в неделю, высчитывались средние данные по пяти рыбам. Определялось содержание гемоглобина (гемометром Сали) и количество эритроцитов и лейкоцитов в 1 $мм^3$ крови (при помощи счетной камеры Тома). На мазках крови (после их обработки метиловым спиртом и окраски по Гимза—Романовскому) определялась лейкоцитарная формула. При окраске форменных элементов крови использовалась методика, предложенная Г. Г. Голодец ([2]).

Из табл. 1 видно, что после десятидневной подкормки хлористым кобальтом в крови опытных рыб происходят существенные изменения: значительно увеличивается количество эритроцитов и снижается число лейкоцитов, повышается содержание гемоглобина.

Нами была сделана попытка выяснить длительность действия введенного в организм кобальта. С этой целью рыбам в аквариуме № 2 с 19 VI перестали давать этот микроэлемент, продолжая скармливать его рыбам в аквариуме № 3. В течение полумесяца, пока длился опыт, у рыб из аквариума № 2

* В настоящей работе приводятся средние данные по одному опыту; результаты других опытов аналогичны.

Таблица 1

Изменение некоторых гематологических показателей карпа под влиянием кобальта

Дата	Аквариум № 1			Аквариум № 2			Аквариум № 3		
	э	л	г	э	л	г	э	л	г
24 V	912880	321220	40	912880	321220	40	912880	321220	40
7 VI	704000	134800	35	1816000	25400	38	1332000	127000	35
12 VI	520000	72000	35	1898000	9000	35	1944000	10000	38
15 VI	686000	139000	38	1944000	6000	42	1864000	9000	37
19 VI	840000	118000	40	1808000	20000	43	2288000	4000	41
22 VI	1128000	92000	36	2544000	18000	40	1328000	18000	37
26 VI	408000	462000	37	1432000	55000	39	1992000	8000	41
29 VI	472000	181000	45	888000	96000	46	1520000	11000	44
2 VII	550000	445000	40	1106000	31000	42	1800000	6000	42

Примечание. э — число эритроцитов; л — число лейкоцитов в 1 мм крови; г — содержание гемоглобина в процентах

Таблица 2

Изменение лейкоцитарной формулы карпа под действием кобальта

Дата	Аквариум № 1				Аквариум № 2				Аквариум № 3			
	лм	м	п	н	лм	м	п	н	лм	м	п	н
24 V	90,8	8,6	0,6	0,0	—	—	—	—	—	—	—	—
7 VI	89,4	9,5	0,5	0,6	89,1	9,8	0,9	0,2	91,8	7,8	0,4	0,0
12 VI	90,2	8,0	1,0	0,8	85,4	12,2	0,6	1,8	85,6	11,8	1,4	1,4
15 VI	92,6	6,6	0,8	0,0	91,4	7,2	1,0	0,4	89,4	9,0	1,2	0,4
19 VI	92,0	5,8	0,8	1,6	90,4	7,6	0,2	1,8	90,6	8,4	0,6	0,4
22 VI	89,5	9,0	0,2	1,3	90,8	8,4	0,4	0,4	88,4	9,0	0,8	1,8
26 VI	92,0	6,1	0,5	1,4	91,8	6,4	0,6	1,2	90,4	6,6	1,0	2,0
29 VI	92,8	6,2	0,0	1,0	91,8	4,3	1,1	2,8	91,6	6,0	0,6	1,6
2 VII	92,4	3,8	0,8	3,0	89,5	7,7	1,0	1,8	91,1	6,5	0,2	2,2

Примечание. лм — число лимфоцитов в процентах, м — то же моноцитов, п — полиморфноядерных, н — нейтрофилов.

количество эритроцитов продолжало оставаться большим, а лейкоцитов — меньшим, чем у контрольных рыб.

Из данных табл. 2 следует, что кобальт вызывает сдвиг в лейкоцитарной формуле, способствуя уменьшению числа лимфоцитов и увеличению количества моноцитов и нейтрофилов; иными словами, кобальт повышает относительное количество фагоцитирующих компонентов крови.

Таким образом, нами подтверждены на рыбах (карп) полученные ранее рядом исследователей на других животных данные о действии кобальта на гематологические показатели. Кобальт, введенный в организм рыбы с кормом, вызывает значительное увеличение количества эритроцитов в крови, повышает процентное содержание в ней гемоглобина и способствует снижению числа лейкоцитов. Кроме того, введение кобальта приводит к относительному увеличению числа фагоцитирующих компонентов крови, что может способствовать понижению восприимчивости рыбы к ряду заболеваний.

В связи со сказанным целесообразно добавлять кобальт к рациону молоди, выращиваемой в производственных условиях.

Поступило
12 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. О. Войнар, Усп. совр. биол., **30**, 3 (6) (1950). [2] Г. Г. Голодец, Тр. Мосрыбвтуза, в. 2 (1940). [3] М. И. Всяких, Докл. ВАСХНИЛ, в. 5 (1953). [4] В. В. Ковальский, Микроэлементы в жизни растений и животных, Изд. АН СССР, 1952. [5] В. В. Ковальский, В. С. Чебаевская, Усп. совр. биол., **33**, 2 (1952). [6] J. M. Orten, F. A. Underhill, R. C. Lewis, J. Biol. Chem., **96**, 11 (1932).